

Zum Einfluß von Fremdoxidzusätzen auf Bildung und Eigenschaften von Natrium-beta-Aluminiumoxid

Wolfgang Krahn



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Zum Einfluß von Fremdoxidzusätzen auf Bildung und
Eigenschaften von Natrium-beta-Aluminiumoxid

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Wolfgang Krahn
München 1987

Tag der Einreichung : 05.05.87

Tag der mündlichen Prüfung: 24.07.87

1. Berichterstatter: Prof. Dr. K.Hartl

2. Berichterstatter: Prof. Dr. A.Weiß

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Hartl in der Zeit von Juni 1982 bis April 1987 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer möchte ich an dieser Stelle für die wertvollen Anregungen und Diskussionen, für die gewährte Unterstützung meiner Arbeit und für das angenehme Arbeitsklima danken.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonderen Dank schulde ich Frau Werner vom Institut für Allgemeine und Angewandte Geologie für die Anfertigung zahlreicher Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen.

Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung: Der schnelle Ionenleiter Natrium-beta-Aluminiumoxid	1
1.1.	Ionenleitung im Festkörper	1
1.2.	Bildung und Stabilität von beta-Aluminiumoxid	3
1.3.	Die Struktur von β - und β'' -Aluminiumoxid	7
1.4.	Die technische Bedeutung von beta-Aluminiumoxid	12
1.5	Weitere im beta-Aluminiumoxidtyp kristallisierende Verbindungen	15
2.	Problemstellung	17
3.	Herstellungsschema für beta-Aluminiumoxid und angewandte Untersuchungsmethoden	18
3.1.	Verfahren zur Synthese von beta-Aluminiumoxid	18
3.1.1.	Herstellung der "grünen" Formkörper	18
3.1.2.	Hochtemperaturprozeß zur Umwandlung der Edukte in beta-Aluminiumoxid und zur Sinterung der Proben	21
3.2.	Angewandte Untersuchungsmethoden	26
3.2.1.	Dichtebestimmung	26
3.2.2.	Röntgenographische Verfahren	28
3.2.2.1.	Das Guinier-Verfahren	28
3.2.2.2.	Zählrohrdiffraktometrie	29
3.2.3.	Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit	30
3.2.3.1.	Allgemeines	30
3.2.3.2.	Probenvorbereitung	31
3.2.3.3.	Meßanordnung zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit	32
3.2.3.4.	Durchführung der Leitfähigkeitsmessung	34

4.	Der Einfluß von Titandioxid auf die Bildung und die Eigenschaften von beta-Aluminiumoxid	37
4.1.	Der Einfluß von Titandioxid auf die Bildung von beta-Aluminiumoxidphasen bei 1000°C	39
4.1.1.	Qualitative, röntgenographische Bestimmung der Phasenzusammensetzung von bei 1000°C getemperten Reaktionsgemischen	40
4.1.1.1.	Reaktionsgemische mit Magnesiumoxidzusatz	40
4.1.1.2.	Reaktionsgemische mit Lithiumoxidzusatz	43
4.1.1.3.	Magnesium- und lithiumoxidfreie Reaktionsgemische	46
4.1.1.4.	Variation der Ausgangsverbindungen	47
4.1.2.	Kinetik der Bildung von beta-Aluminiumoxid bei 1000°C und Zusatz von Titandioxid	50
4.1.2.1.	Allgemeines zur quantitativen, röntgenographischen Phasenanalyse	50
4.1.2.2.	Bestimmung der zur Phasenanalyse verwendeten Eichgeraden	51
4.1.2.3.	Der Einfluß von Titandioxid auf die Kinetik der beta-Aluminiumoxidbildung	55
4.1.3.	Zusammenfassung und Diskussion der kinetischen Versuche	69
4.2.	Der Einfluß von Titandioxid auf die Sinter Eigenschaften von polykristallinem beta-Aluminiumoxid	78
4.2.1.	Zur Bedeutung des Sinterprozesses bei der Herstellung von beta-Aluminiumoxidkeramik	78
4.2.2.	Das Sinterverhalten von beta-Aluminiumoxid mit unterschiedlicher Zusammensetzung bei einem Zusatz von 2.50 Gew.% Titandioxid	83
4.2.3.	Diskussion des Titandioxideinflusses auf die Sinter Eigenschaften von beta-Aluminiumoxid	91

4.2.4.	Die Sintereigenschaften von polykristallinem beta-Aluminiumoxid in Abhängigkeit von der zugesetzten Titandioxidmenge	99
4.2.5.	Die Mikrostruktur von beta-Aluminiumoxidkeramik bei Dotierung mit Titandioxid	112
4.3.	Der Einfluß von Titandioxid auf den spezifischen Widerstand und die Aktivierungsenergie der Ionenleitung von beta-Aluminiumoxid	117
4.3.1.	Vorbemerkungen	117
4.3.2.	Spezifischer Widerstand und Aktivierungsenergie der Ionenleitung von polykristallinem beta-Aluminiumoxid in Relation zum Titandioxidzusatz	118
4.4.	Zur Dotierung von β -Aluminiumoxid mit Titandioxid	135
5.	Zum Einfluß einer Niobdotierung auf verschiedene Eigenschaften von beta-Aluminiumoxidkeramik	138
6.	Zum Einfluß einer Yttriumdotierung auf verschiedene Eigenschaften von beta-Aluminiumoxidkeramik	144
7.	Zum Einfluß einer gemeinsamen Titan- und Yttriumdotierung auf verschiedene Eigenschaften von beta-Aluminiumoxidkeramik	160
8.	Die Stabilisierung der Hochtemperaturphase γ -Natriumaluminat	169
8.1.	Modifikationen von Natriumaluminat und ihre Darstellung	169
8.2.	Zur Struktur der verschiedenen Modifikationen von Natriumaluminat	170
8.3.	Die Stabilisierung der Hochtemperaturphase γ - NaAlO_2 durch Zusatz von Titandioxid	174

8.3.1.	Die Phasenzusammensetzung von bei 1000°C getemperten Gemischen aus β -NaAlO ₂ und TiO ₂	174
8.3.2.	Der Einfluß des Titandioxidzusatzes auf die Gitterkonstanten der Hochtemperaturphase γ -NaAlO ₂	175
8.4.	Diskussion der Ergebnisse	179
9.	Zusammenfassung	182
10.	Literaturverzeichnis	188

1. Einleitung: Der schnelle Ionenleiter Natrium-beta-Aluminiumoxid

1.1. Ionenleitung im Festkörper

Ionenleitende Feststoffe sind seit Ende des letzten Jahrhunderts bekannt. Im Gegensatz zu Metallen und Halbleitern, in denen die elektrische Leitfähigkeit von den nahezu masselosen Elektronen bzw. Defektelektronen getragen wird, beruht die Ionenleitfähigkeit im Festkörper auf einem Massetransport von Anionen oder Kationen.

Ionenleitung wird bei vielen Festsubstanzen beobachtet. Man findet dabei Stoffe mit einer Leitfähigkeit, die mit derjenigen flüssiger Elektrolyte vergleichbar ist. Als Beispiel zeigt Abbildung 1.1-1 für einige Feststoffe und konzentrierte Schwefelsäure die spezifische Leitfähigkeit als Funktion der inversen absoluten Temperatur und zur besseren Orientierung auch als Funktion der Temperatur in Grad Celsius.

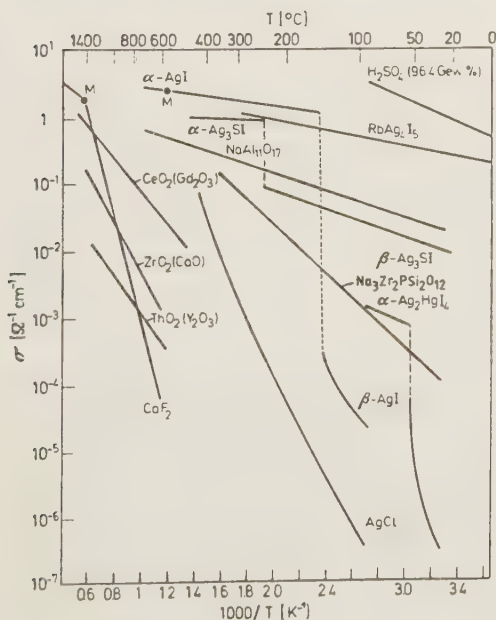


Abb. 1.1-1
Leitfähigkeit ausgewählter Festelektrolyte im Vergleich mit konzentrierter Schwefelsäure (1)

Feste und flüssige Elektrolyte unterscheiden sich prinzipiell in der den Strom tragenden Spezies. In einer vollständig dissoziierten Säure tritt ein bipolarer Strom auf, der in der Flüssigkeit auf dem Transport sowohl von Anionen als auch Kationen beruht. Im Fall des Festkörpers muß dagegen das Kristallgitter erhalten bleiben, wenn thermisch aktivierte Ionen hoher Beweglichkeit hindurchdiffundieren. Somit findet man in Feststoffen nur einen unipolaren Ionenstrom. Läßt man mögliche elektronische Teilleitfähigkeiten außer acht, zeichnen sich Festelektrolyte durch eine Ionenleitung aus, die auf der Diffusion von nur einer Spezies, nämlich den Anionen oder Kationen, beruht.

Feststoffe müssen als Voraussetzung einer Zugehörigkeit zu der Substanzklasse "Schnelle Ionenleiter" eine spezifische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur aufweisen, die größer als $0.1 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ ist. Ebenso sollte die Aktivierungsenergie für die Ionenleitung einen Betrag von ca. 10 kJ mol^{-1} nicht wesentlich übersteigen. Dieser Wert entspricht etwa einem Zehntel der Energie, die nötig ist, um einen Punktdefekt in einem relativ dicht gepackten Ionengitter zu erzeugen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Natrium-beta-Aluminiumoxid, das eine ausgezeichnete Natriumionenleitfähigkeit zeigt. Dieser prominente Vertreter der "Schnellen Ionenleiter" wurde im Jahre 1916 von Rankin und Merwin (2) als eine neue Modifikation von Aluminiumoxid erstmals beschrieben. 1926 erkannte Stillwell (3), daß sich die Phase β -Aluminiumoxid nur in Gegenwart von Natriumverbindungen bildet. Auf der Grundlage von Röntgenuntersuchungen postulierte Bragg (4) 1931 für β -Aluminiumoxid ein Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ wie 1 : 11. Die erste vollständige Röntgenstrukturanalyse veröffentlichten 1937 Beevers und Ross (5), wobei das damals aufgeklärte Strukturprinzip von Felsche (6) 1967 bestätigt werden konnte. Im gleichen Jahr entdeckten Yao und Kummer (7) Diffusionskoeffizienten von $1 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 600 K für die Natriumionen in β -Aluminiumoxid. Dies war ein für Festkörper überaus günstiger Wert, und so wurde das

Augenmerk vieler Arbeitsgruppen auf die weitere Erforschung der Eigenschaften von β -Aluminiumoxid, auf die Suche nach Verbindungen mit ähnlichen Merkmalen und auf die Erkundung technischer Anwendungsmöglichkeiten gelenkt.

1.2. Bildung und Stabilität von β -Aluminiumoxid

β -Aluminiumoxid bildet sich vollständig beim Erhitzen einer Natriumoxidhaltigen Komponente wie Natriumcarbonat oder Natriumnitrat mit einer Modifikation des Aluminiumoxids oder Aluminiumhydroxids auf Temperaturen von etwa 1500°C .

Bei Temperaturen oberhalb von 1400°C zeigt β -Aluminiumoxid einen nicht mehr vernachlässigbaren Gleichgewichtsdampfdruck von Natriumoxid. Dieser führt zu einer vollständigen Zersetzung in α -Aluminiumoxid bei 1500°C im Luftstrom (8,9,10), sowie bei tieferen Temperaturen in reduzierender Atmosphäre (8,10). Auf Grund dieser Zerfallsneigung müssen während der Synthese von β -Aluminiumoxid bei Temperaturen $>1400^{\circ}\text{C}$ Maßnahmen ergriffen werden, um einen Natriumoxidverlust an die Atmosphäre zu verhindern.

In dem binären System $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ existiert neben β -Aluminiumoxid mit der empirischen Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$ eine weitere Verbindung mit der empirischen Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$, die eine sehr ähnliche Struktur wie β -Aluminiumoxid aufweist und daher β' -Aluminiumoxid genannt wird (14, 15, 16). β -Aluminiumoxid selbst enthält abweichend von der idealen Stöchiometrie oft bis zu 25% mehr Natriumoxid (7, 12, 13).

Yamaguchi (16) beschrieb als weitere Komponente β' -Aluminiumoxid mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3$. Strukturell gesehen steht diese Verbindung in einer engen Verwandtschaft zu β -Aluminiumoxid. Die Existenz von β' -Aluminiumoxid ist allerdings zweifelhaft, da sich in der Literatur keine Referenz findet, die ein Vorkommen dieser Komponente bestätigt.

Der Natriumoxidverlust bei hohen Temperaturen, das Auftreten der beta-Aluminiumoxidphasen in einem weiten stöchiometrischen Bereich, die Bildung metastabiler Phasen und eine Mischkristallbildung erschweren die experimentelle Bestimmung des $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ Phasendiagramms.

Ein Phasendiagramm für das binäre System $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ wurde von Rolin (17) vorgeschlagen, von De Vries und Roth (18) überarbeitet und von Weber (13) nochmals modifiziert, wobei das Diagramm dieses Autors in Abbildung 1.2-1 gezeigt wird.

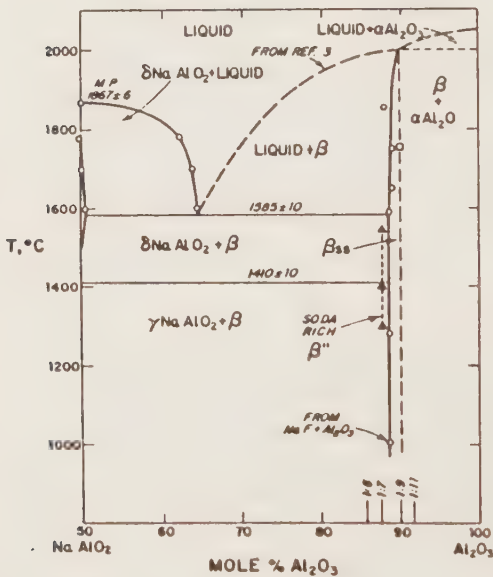


Abb. 1.2-1
Phasendiagramm des
Systems $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$
nach Weber (13)

Der Schmelzpunkt von β -Aluminiumoxid liegt bei ca. 2000°C , und es ist nicht geklärt, ob die Verbindung kongruent oder inkongruent schmilzt. Die drei wichtigsten Erkenntnisse aus dem Phasendiagramm von Weber (13) sind 1.) die Existenz eines Eutektikums bei 1585°C zwischen β -Aluminiumoxid und Natriumaluminat, 2.) ein höherer Natriumoxidgehalt von β -Aluminiumoxid als stöchiometrisch erforderlich und 3.) das

Fehlen von β'' -Aluminiumoxid bei Temperaturen oberhalb von 1550°C . Das Auftreten des Eutektikums ist insofern bedeutsam, als die Bildung einer flüssigen Phase während des Sinterns polykristalliner β -Aluminiumoxidphasen eine wichtige Rolle spielt.

Le Cars, Théry und Collongues (19,20) haben für das System $\text{NaAlO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ein weiteres Phasendiagramm vorgeschlagen, das in Abbildung 1.2-2 gezeigt wird.

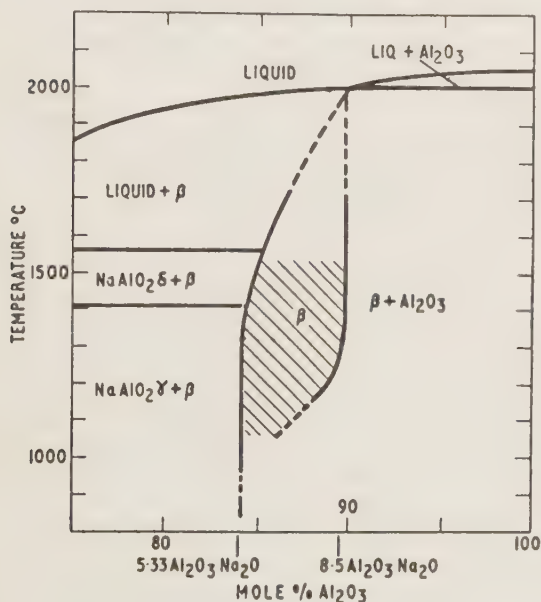


Abb. 1.2-2
Phasendiagramm des
Systems $\text{NaAlO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$
nach Le Cars,
Théry und Collongues
(19,20)

Der in Abbildung 1.2-2 schraffiert dargestellte Sektor ist der Bereich, in dem β - und β'' -Aluminiumoxid nebeneinander existieren. Oberhalb von 1550°C tritt nur β -Aluminiumoxid auf. Die Phase β'' -Aluminiumoxid wird als metastabil bei Raumtemperatur erachtet. Die bei 1550°C erfolgende Umwandlung von β'' -Aluminiumoxid in β -Aluminiumoxid ist nach Le Cars et al. (19,20) während des Abkühlens nicht reversibel.

Liebertz (21) konnte in einer weiteren experimentellen Untersuchung des $\text{NaAlO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ Systems nachweisen, daß die β - und

β' -Aluminiumoxidphasen bei einem α -Aluminiumoxidanteil zwischen 85 mol% und 90 mol% auftreten. Nach Liebertz (21) ist die β -Aluminiumoxidphase bei Temperaturen $> 1500^{\circ}\text{C}$ und die β' -Aluminiumoxidphase bei Temperaturen $< 1500^{\circ}\text{C}$ als stabile Phase zu betrachten.

Die Möglichkeit der Synthese von β' -Aluminiumoxid als phasenreine binäre Verbindung ist in der Literatur umstritten. Eine entsprechende Darstellung wurde von Yamaguchi (22) und Poulieff et al. (23) berichtet. Die Ergebnisse dieser Autoren konnten dann später von Yasui et al. (24) und Morgan (25) nicht reproduziert werden.

Dagegen konnte in dem binären System $\text{Na}_2\text{O} - \text{Ga}_2\text{O}_3$ und in dem ternären System $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ jeweils eine Verbindung reinphasig hergestellt werden, die im β' -Aluminiumoxid-Strukturtyp kristallisiert (26,27,28).

Die Frage, ob β' -Aluminiumoxid im $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ System metastabil ist, spielt in der Praxis keine Rolle. β' -Aluminiumoxid wird in der Regel unter Zusatz von Magnesium- und/oder Lithiumoxid synthetisiert. Durch eine derartige Dotierung kann die β' -Aluminiumoxidphase auch bei Temperaturen oberhalb von 1700°C stabilisiert werden (29).

In der vorliegenden Arbeit werden meist Systeme untersucht, die aus einem Phasengemisch von β - und β' -Aluminiumoxid bestehen. In allen derartigen Fällen werden diese zweiphasigen Gemische im Text mit dem Ausdruck "beta-Aluminiumoxid" gekennzeichnet.

Der nachfolgende Abschnitt ist nun der Struktur der beiden Verbindungen β - und β' -Aluminiumoxid gewidmet.

1.3. Die Struktur von β - und β' -Aluminiumoxid

Das Strukturprinzip der beiden β -Aluminiumoxidphasen ist in Abbildung 1.3-1 zunächst rein schematisch dargestellt. Daran anschließend werden in Abbildung 1.3-2 die Elementarzellen von β -Aluminiumoxid mit der idealen Stöchiometrie $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$ und von β' -Aluminiumoxid mit einer der ternären Verbindung $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$ entsprechenden Zusammensetzung gezeigt.

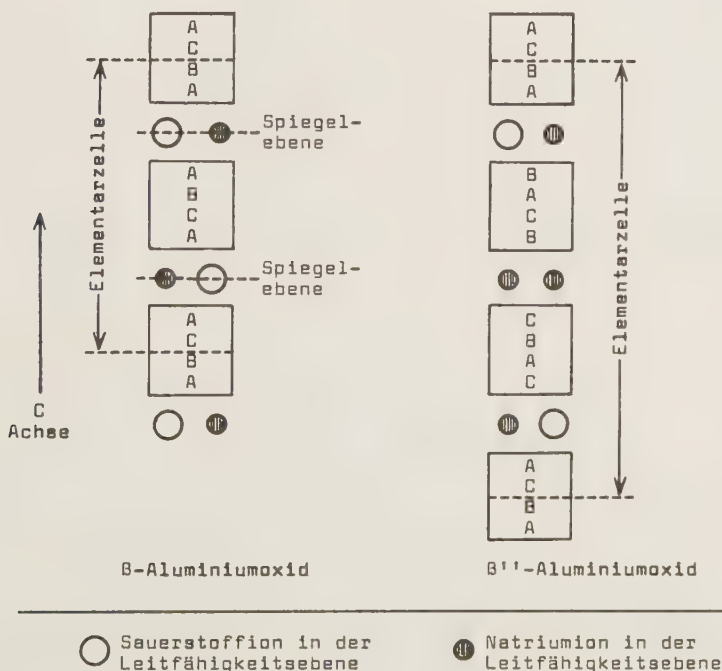


Abb. 1.3-1 Packungsachema der Sauerstoffionen in β - und β' -Aluminiumoxid (33)

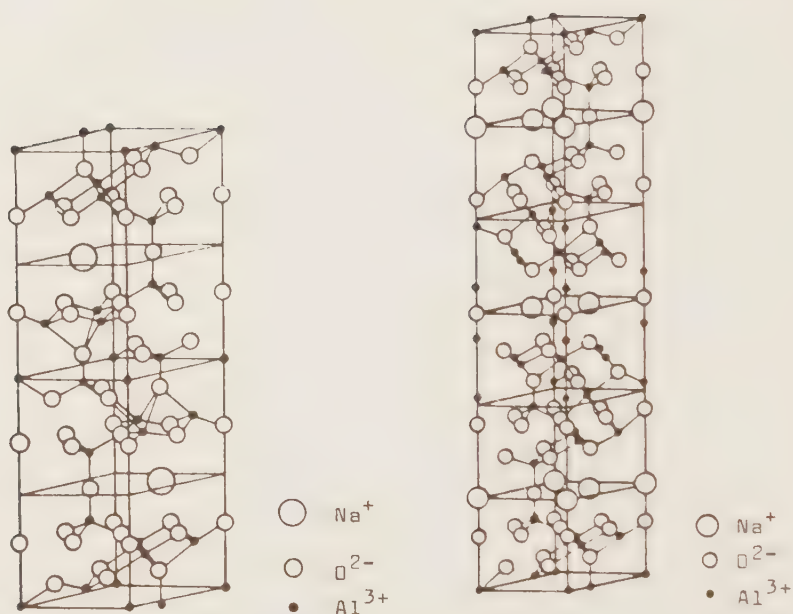


Abb. 1.3-2 Elementarzelle von β -Aluminiumoxid (links) und von β' -Aluminiumoxid (rechts) mit zwei bzw. drei Spinellblöcken (33,16)

Aus den Abbildungen 1.3-1 und 1.3-2 läßt sich entnehmen, daß β - und β' -Aluminiumoxid jeweils in einer ausgeprägten Schichtstruktur kristallisieren. Ein wesentliches, gemeinsames Strukturelement beider Verbindungen sind die sogenannten Spinellblöcke. In diesen Spinellblöcken bilden die Sauerstoffionen eine kubisch dichteste Packung. Die Aluminiumionen befinden sich in Tetraeder- und Oktaederlücken und werden wie die Aluminium- bzw. Magnesiumionen im Spinell koordiniert. Von den 58 Atomen der Elementarzelle von β -Aluminiumoxid sind 50 Atome auf diese Weise spinellartig koordiniert (30).

Die Spinellblöcke selbst werden durch eine Zwischenebene voneinander getrennt, die nur ein Viertel der Sauerstoffionen

einer dichtest gepackten Sauerstoffschicht enthält. Diese Sauerstoffionen bilden das Zentrum von parallel zur c-Achse liegenden Al - O - Al Säulen und verbrücken damit die Spinelblöcke. In dieser relativ leeren Ebene, die senkrecht zur c-Achse verläuft, befinden sich auch die Natriumionen. Diese können sich nur in der Ebene bewegen, was durch eine Messung der Leitfähigkeit an Einkristallen experimentell bestätigt werden kann. In β - und β' -Aluminiumoxid weist die Leitfähigkeit demgemäß eine sehr hohe Anisotropie auf.

Die Elementarzelle von β -Aluminiumoxid, das in der Raumgruppe $P 6_3/mmc$ kristallisiert, enthält zwei Spinelblöcke, wobei die trennende Leitfähigkeitsebene auch eine Spiegelebene darstellt. In β' -Aluminiumoxid befindet sich ein weiterer, dritter Spinelblock. Diese Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $R \bar{3}m$ und besitzt keine Spiegelebene mehr (16,31).

Weitere Strukturvarianten sind als β'' - und β''' -Aluminiumoxid bekannt (32). In diesen beiden Verbindungen werden die Spinelblöcke aus sechs dichtest gepackten Sauerstoffschichten gebildet. Dabei stehen β'' - und β''' -Aluminiumoxid in dem gleichen Verhältnis bezüglich der Zahl der Spinelblöcke pro Elementarzelle wie β - und β' -Aluminiumoxid.

Die möglichen Positionen der Natriumionen in den Leitfähigkeitsebenen von β - und β' -Aluminiumoxid werden in den Abbildungen 1.3-3 und 1.3-4 gezeigt, wobei β' -Aluminiumoxid formal die doppelte Anzahl an Natriumionen enthält.

Die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Natriumion in β -Aluminiumoxid ist auf der "Beevers-Ross" Position (BR). Nimmt man eine Stöchiometrie von $NaAl_{11}O_{17}$ für β -Aluminiumoxid an, so sind alle BR-Plätze besetzt. Häufig findet man jedoch einen erheblichen Natriumüberschuß (12) in den Leitungsebenen. Der Ladungsausgleich erfolgt durch Fehlstellen im Aluminiumteilgitter, so daß die Formulierung nach West (35) $Na_{1+x}Al_{11-x/3}O_{17}$ eine vernünftige Beschreibung der stöchiometrischen Verhältnisse in β -Aluminiumoxid darstellt. Für überschüssige Natriumionen existieren zwei Typen von

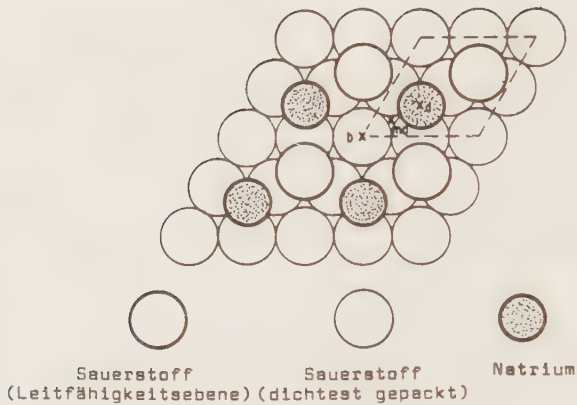


Abb. 1.3-3 Leitfähigkeitsebene von β -Aluminiumoxid; Die Natriumionen sitzen auf den bevorzugten "Beevers-Ross" Plätzen (d); Für bewegliche Ionen stehen die m.o.- und aBR-Plätze (b) zur Verfügung (34)

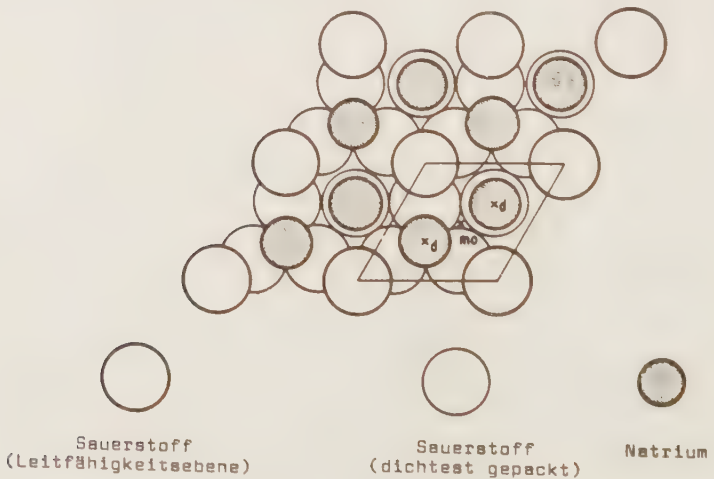


Abb. 1.3-4 Leitfähigkeitsebene von β' -Aluminiumoxid; Die Natriumionen halten sich vorzugsweise auf den Positionen (d) auf, die durch m.o.-Plätze voneinander getrennt werden (34)

Gitterplätzen, nämlich die "anti-Beevers-Ross" Position (aBR) und die "mid oxygen" Position (mo). Strukturuntersuchungen ergaben, daß überzählige Natriumionen in β -Aluminiumoxid nur die mo-Positionen besetzen (34). Der Grund hierfür ist, daß die drei möglichen Natriumplätze (BR-, aBR- und mo-Position) kristallographisch verschieden sind, und die aBR-Plätze energetisch am ungünstigsten sind.

In β' -Aluminiumoxid sind die BR- und aBR-Plätze kristallographisch gleichwertig und können beide von Natriumionen besetzt werden. Somit kann in β' -Aluminiumoxid formal die doppelte Anzahl an mobilen Ladungsträgern untergebracht werden. Hieraus resultiert eine bessere Leitfähigkeit im Vergleich zu β -Aluminiumoxid, die zusätzlich durch günstigere geometrische Verhältnisse in den Leitungsebenen positiv beeinflusst wird. Beispielsweise hat die von wandernden Natriumionen zu passierende größte Engstelle zwischen zwei gegenüberliegenden Sauerstoffionen eine lichte Weite von 200 pm in β -Aluminiumoxid und von 300 pm in β' -Aluminiumoxid (11).

Der wichtigste Aspekt der vorgestellten beta-Aluminiumoxidphasen, der diese sowohl wissenschaftlich als auch technologisch interessant macht, ist die strukturell bedingte und bereits bei mäßigen Temperaturen von etwa 300°C hohe Beweglichkeit der Natriumionen. Diese ermöglicht relativ hohe Ionenstromdichten, während das Material gleichzeitig ein elektronischer Isolator ist.

Hooper (36) ermittelte bei 300°C an Einkristallen einen spezifischen Widerstand von 0.047 Ω m für β -Aluminiumoxid und von 0.010 Ω m für β' -Aluminiumoxid und eine Aktivierungsenergie für die Ionenleitung von jeweils ca. 12.5 kJ mol⁻¹. Für polykristalline Proben, die beide Phasen enthalten, wurden mit 0.15 Ω m etwas höhere Werte für den spezifischen Widerstand bei vergleichbarer Aktivierungsenergie gefunden.

Die gerade kurz angesprochenen elektrischen Eigenschaften leiten über zum nächsten Abschnitt. Dort wird, wenn man die

schon lange bekannte Verwendung von β -Aluminiumoxid als Tiegelmateriale für Glasschmelzen außer Betracht läßt, die wichtigste technische Anwendung vorgestellt.

1.4. Die technische Bedeutung von beta-Aluminiumoxid

Die wesentlichen Bauelemente elektrochemischer Stromspeicher sind die beiden reaktiven Elektroden und der sie trennende Elektrolyt. Unter den wiederaufladbaren Batteriesystemen nimmt der Bleiakкумуляtor nach wie vor eine Spitzenstellung ein. In dieser Batterie bestehen die Elektroden aus Blei und Bleidioxid und der Elektrolyt aus 20% Schwefelsäure. Der wesentliche Nachteil des Bleiakкумуляtors beruht auf der relativ niedrigen Energiedichte, die durch das hohe spezifische Gewicht der Elektroden bedingt wird.

Die Entdeckung der Ionenleitfähigkeit von Feststoffen bei moderaten Temperaturen machte die Entwicklung neuartiger Batteriesysteme möglich. Die Ionenleitende Festsubstanz übernimmt die Rolle des Elektrolyten und trennt die beiden Reaktanden. Der Festelektrolyt erlaubt aber eine Reaktion, die mit dem Durchtritt bestimmter Ionen verbunden ist. Man kann dadurch erreichen, daß mit der chemischen Reaktion ein elektrischer Strom verknüpft ist, der in der Zelle als Ionenstrom und über eine äußere Last als Elektronenstrom fließt.

Zu den aussichtsreichsten und intensiv untersuchten, Ionenleitenden Systemen zählen die beta-Aluminiumoxidphasen, die als Festelektrolyte in der Natrium-Schwefel-Zelle zur Anwendung kommen (37,38,39). Der Aufbau einer Natrium-Schwefel-Zelle mit zentralem Natriumvorrat in der beta-Aluminiumoxidkeramik wird an Hand der wichtigsten Konstruktionsmerkmale in Abbildung 1.4-1 vorgestellt. Dieser Zelltyp ist relativ anfällig gegen die Korrosion des Edelstahlgehäuses. Deshalb wurden Zellen mit zentralem Schwefelvorrat (40) entwickelt, die zusätzlich eine größere Sicherheit bei einem eventuellen Bruch der Keramik mit Vermischung der Reaktanden bieten.

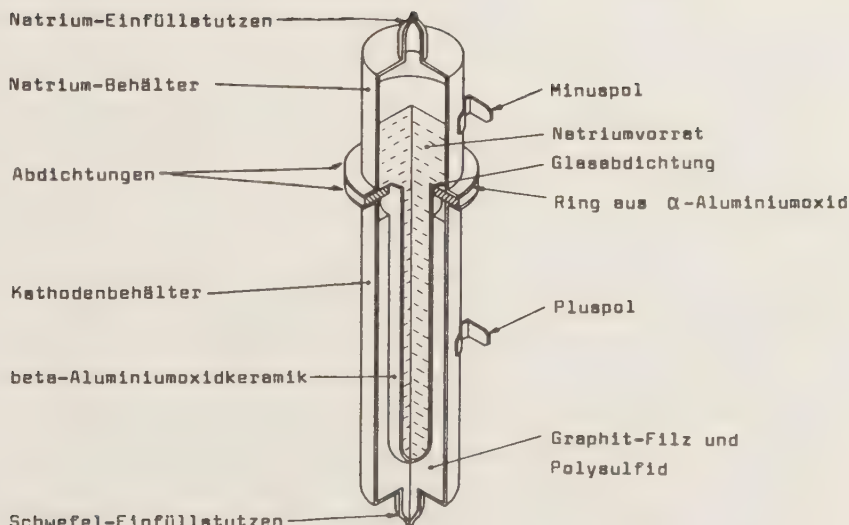


Abb. 1.4-1 Natrium-Schwefel-Zelle mit zentralem Natriumvorrat (40)

Die Betriebstemperatur der Natrium-Schwefel-Zelle beträgt etwa 300°C , und so bestehen die Reaktanden bei Inbetriebnahme der Zelle aus geschmolzenem Natrium und Schwefel, die durch die beta-Aluminiumoxidkeramik voneinander getrennt werden. Bei Entladung der Zelle wird Natrium oxidiert und wandert als Ion durch die Keramik zur Schwefelseite. Die Elektronen fließen über den äußeren Stromkreis ebenfalls zum Schwefel und reduzieren diesen. Dabei werden Polysulfide gebildet, die mit den Natriumionen zu Natriumpolysulfiden abreagieren.

Vergleicht man nun den Bleiakkumulator mit der Natrium-Schwefel-Batterie, so zeigt sich, daß bei nahezu gleicher Ruhespannung letztere einen um den Faktor vier bis fünf größeren Energieinhalt pro Gewichtseinheit und einen um den Faktor zwei bis drei größeren Energieinhalt pro Volumen-

einheit hat (41,42,43). Ein weiterer Vorteil ist, daß die für die Produktion der Natrium-Schwefel-Batterie benötigten Rohstoffe praktisch unbegrenzt zur Verfügung stehen.

Interessante Anwendungsbereiche für das neue Batteriesystem sind der Einsatz für den Spitzenlastausgleich im elektrischen Stromnetz und die Verwendung als Energiespeicher für elektrisch betriebene Straßenverkehrsfahrzeuge.

Die breite Einführung der Natrium-Schwefel-Batterie scheitert bis heute im wesentlichen an den häufigen Zellzusammenbrüchen durch Zerstörung des Festelektrolyten auf Grund elektrischer, mechanischer oder thermischer Ursachen. Der elektrische Zusammenbruch wird durch einen Kurzschluß ausgelöst, der beim Ladevorgang durch eine Bildung von Natriumdendriten in der Keramik, gerichtet von der negativen zur positiven Elektrode, hervorgerufen wird (44,45,46,47,48,49). Zum Bruch der Keramik können vom Herstellungsprozeß herführende mechanische Spannungen oder starke Stöße von außen führen. Letztendlich kann eine thermische Beanspruchung durch die Ausdehnung der schmelzenden Elektroden bei zu raschem Aufheizen der Zelle oder durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten zwischen der Keramik und den Befestigungs- und Dichtungselementen aus Glas zu einer Beschädigung des Festelektrolyten beta-Aluminiumoxid führen.

Dieses einleitende Kapitel soll im nächsten Abschnitt mit der Vorstellung einiger stofflicher Varianten der beta-Aluminiumoxidphasen abgeschlossen werden. Alle dort angesprochenen Verbindungen haben das gleiche Strukturprinzip wie die beta-Aluminiumoxidphasen.

1.5. Weitere im beta-Aluminiumoxidtyp kristallisierende Verbindungen

Von den beta-Aluminiumoxidphasen mit der allgemeinen Formel $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_{11-x/3}\text{O}_{17}$ kennt man bis heute eine große Zahl isotypen Verbindungen. Es können dabei sowohl die Natriumionen in den Leitungsebenen als auch die Aluminiumionen in den Spinellblöcken substituiert werden.

Den Austausch von Natriumionen gegen andere einwertige Ionen erreicht man in der Regel durch das Einwirken von Salzschnmelzen bei Temperaturen von 600°C bis 800°C auf die bei hohen Temperaturen hergestellten Natrium-beta-Aluminiumoxidphasen. Dieses Ionenaustauschverfahren erlaubt den vollständigen Ersatz von Na^{+} unter anderem durch K^{+} , Tl^{+} , Ag^{+} , Rb^{+} , In^{+} , Cu^{+} und NO^{+} (7,50,51,52,53,54). Hierbei bilden sich jeweils neue stabile Phasen. G.C.Farrington et al. haben ferner die Substitution von Na^{+} in einer B'' -Phase durch H_3O^{+} beschrieben (55,34,56,57).

G.C.Farrington et al. berichteten zu Beginn der achtziger Jahre (58,59) über die geglückte Synthese sogenannter bivalenten B'' -Aluminiumoxidphasen. In diesen Phasen wurde der gesamte Natriumgehalt in den Leitfähigkeitsebenen durch zweiwertige Ionen wie Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} und Hg^{2+} ersetzt. Diese Verbindungen wurden durch Ionenaustausch in Salzschnmelzen hergestellt. Sie zeigen bei Temperaturen von 300°C bis 400°C elektrische Leitfähigkeiten von $10\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. Diese Werte sind mit einer Leitfähigkeit von $20\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ der natriumhaltigen Komponenten in dem gleichen Temperaturintervall durchaus vergleichbar.

Der Austausch von Aluminiumionen im Spinellblock gegen andere Ionen muß im Rahmen einer Hochtemperatursynthese erfolgen. Aluminium läßt sich partiell sowie auch vollständig durch dreiwertiges Gallium und Eisen ersetzen (60,61,62,63,66). Verbindungen wie $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 11 \text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 11 \text{Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 11 \text{Fe}_2\text{O}_3$ sind schon lange bekannt und wohl

definiert (64,65). Durch andere dreiwertige Ionen wie Cr^{3+} und Ti^{3+} lassen sich allenfalls einige Prozent der Aluminiumionen im Spinellblock substituieren (67).

Das Augenmerk richtet sich allerdings meist auf die Hochtemperatur-Stabilisierung der β'' -Aluminiumoxidphase. Diese gelingt durch eine geringfügige Substitution der Aluminiumionen mit ein- und/oder zweiwertigen Kationen. Im Regelfall werden für diesen Zweck Lithium- und Magnesiumionen eingesetzt. In diesem Zusammenhang wurde der Austausch von Aluminium gegen Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} und Pb^{2+} ebenfalls verschiedentlich untersucht (68,69, 70,71,72,73,74). Dabei zeigte sich, daß nur Ionen mit einem Radius < 97 pm im Spinellblock Aluminium substituieren und damit die β'' -Phase stabilisieren können. Größere Ionen wie Ba^{2+} oder Pb^{2+} bilden in dem System neue Phasen mit Magnetoplumbit-Struktur und begünstigen das Entstehen der natriumärmeren β -Aluminiumoxidphase.

2. Problemstellung

Der überwiegende Teil der in der Literatur bekannten Arbeiten über eine chemische Modifizierung von beta-Aluminiumoxid beschäftigt sich mit der Substitution von Aluminiumionen im Spinellblock durch ein-, zwei- und dreiwertige Kationen sowie mit einer Substitution von Natriumionen in der Leitfähigkeitsebene durch ein- oder zweiwertige Kationen.

Über die Dotierung von beta-Aluminiumoxid mit vier- und höherwertigen Ionen findet man dagegen im Vergleich nur sehr spärliche Informationen. Diese beziehen sich im wesentlichen auf Zusätze von SiO_2 , TiO_2 und V_2O_5 (74, 81, 67, 125, 126). Mit Ausnahme von Fe_2O_3 und Ga_2O_3 ist über das Verhalten von Oxiden des Typs A_2O_3 ($\text{A} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$, seltene Erden) bei Zusatz zu beta-Aluminiumoxid gleichfalls relativ wenig bekannt (107, 108, 109, 110).

In dieser Arbeit sollte nun versucht werden, am Beispiel von Titandioxid, Niobpentoxid und Yttriumoxid die Kenntnis über den Einfluß dieser Verbindungen auf verschiedene, ausgewählte Eigenschaften von beta-Aluminiumoxid zu erweitern. Dabei stand die Bearbeitung folgender Fragen im Vordergrund:

- Werden die zugesetzten Oxide in das beta-Aluminiumoxidgitter integriert?
- Welche anderen Phasen werden von diesen Oxiden gebildet, falls kein Einbau stattfindet?
- Wird die Bildung von beta-Aluminiumoxid beeinflusst?
- Verändert sich das Mengenverhältnis β'' -Phase zu β -Phase?
- Wird die Verdichtung des polykristallinen Materials während des Sinterprozesses begünstigt?
- Wird das Kornwachstum beim Sintern übermäßig stark gefördert?
- Wie ist die Korngrößenverteilung in der gesinterten Keramik?
- Welchen Einfluß hat die Dotierung auf den spezifischen Widerstand und die Aktivierungsenergie der Ionenleitung?

3. Herstellungsschema für beta-Aluminiumoxid und angewandte Untersuchungsmethoden

3.1. Verfahren zur Synthese von beta-Aluminiumoxid

3.1.1. Herstellung der "grünen" Formkörper

Als Ausgangsverbindungen wurden eingesetzt α - Al_2O_3 (Alcoa A16 SG) und B-NaAlO_2 , das aus einer Mischung von Na_2CO_3 (Merck Nr. 6398) und Al(OH)_3 (Merck Nr. 1093) in einer Platinschale durch 24 stündiges Glühen bei 1000°C hergestellt worden war. Zur Stabilisierung der β'' -Aluminiumoxidphase wurden Mg(OH)_2 (Merck Nr. 5870), MgO (Merck Nr. 5865) und Lithiumcarbonat (Merck Nr. 5671) verwendet.

Die Komponenten wurden vor dem Einwiegen getrocknet, und dann in einer elektrisch betriebenen Reibemühle mit Mahlbecher und Pistill aus Korund unter Zusatz von absolutem Ethanol etwa eine halbe Stunde miteinander vermahlen. Anschließend wurde eine organische Bindermischung zugegeben, deren Zusammensetzung in Tabelle 3.1.1-1 aufgeführt ist.

Tab. 3.1.1-1 Zusammensetzung der organischen Bindermischung für 24g Oxidgemisch (Al_2O_3 , NaAlO_2 , MgO ,...)

Toluol	7.20 g
Ethanol (absolut)	4.80 g
Triethylenglykol-2-ethyl-capronsäureester oder Triethylenglykol	2.30 g
Polyvinylacetal (Pioloform, Wacker-Chemie)	1.20 g

Die in der ursprünglichen Rezeptur des Binders vorgesehene Verwendung des Triethylenglykolesters erwies sich als unnötig, da verschiedene Experimente zeigten, daß mit reinem Triethylenglykol vergleichbare Ergebnisse erhalten werden können. Nach Zusatz der Bindermischung wurde der gesamte

Ansatz nochmals mindestens eine halbe Stunde bzw. solange gemahlen, bis durch partielles Verdunsten der Lösungsmittel auf Grund der Reibungswärme ein zähflüssiger Brei entstanden war.

Der so vorbereitete Schlicker wurde in Schiffchen aus Aluminiumfolie gegossen und mindestens zwei Tage bei Raumtemperatur getrocknet. Der Nachteil dieses Verfahrensschrittes ist eine schlechte Pulverisierbarkeit der 2mm bis 4mm dicken trocknen Platten, die auf einer teilweisen Entmischung des Materials während der zu langsamen Verdunstung der Lösungsmittel beruht. Zur Vermeidung derartiger Entmischungseffekte hat es sich als günstig erwiesen, den Schlicker in einem gut ziehenden Abzug auf eine 150°C bis 160°C heiße Porzellanfläche dünn auszustreichen. Hierbei verdampfen die Lösungsmittel sehr rasch, und das getrocknete binderhaltige Gemisch konnte vergleichsweise gut pulverisiert werden.

Die derart vorbereiteten Mischungen wurden mit einem 13 mm-KBr-Preßwerkzeug der Firma Perkin-Elmer zu zylindrischen Formkörpern mit einer Basisfläche von 133 mm² und einer Höhe von 1.5 mm bis 3 mm gepreßt. Dabei wirkte ein Druck von ca. 750 MPa auf die Proben im Regelfall mindestens zwei Minuten ein.

Die Preßlinge wurden auf Platinbleche gelegt und in einem Muffelofen unter strenger Temperaturkontrolle vorsichtig aufgeheizt, um einen langsamen und möglichst gleichmäßigen Abbrand des organischen Binders in den Proben zu gewährleisten. Zu rasches Aufheizen führte zu heftiger Gasentwicklung. Dadurch bildeten sich in den Preßlingen Risse, oder es wurden einzelne Partikel abgesprengt. Diese Prozesse traten vorzugsweise bei einem zu schnellen Durchlaufen des Temperaturbereichs von 180°C bis 240°C auf. Ein Beispiel für eine in der Praxis bewährte Aufheizkurve zur Pyrolyse der Bindemittel wird in Abbildung 3.1.1-1 gezeigt. Nach Erreichen einer Temperatur von 500°C konnte zügig bis zur Spitzentemperatur 1000°C aufgeheizt werden. Die Höchsttem-

peratur von 1000°C wurde für mindestens vier Stunden aufrechterhalten.

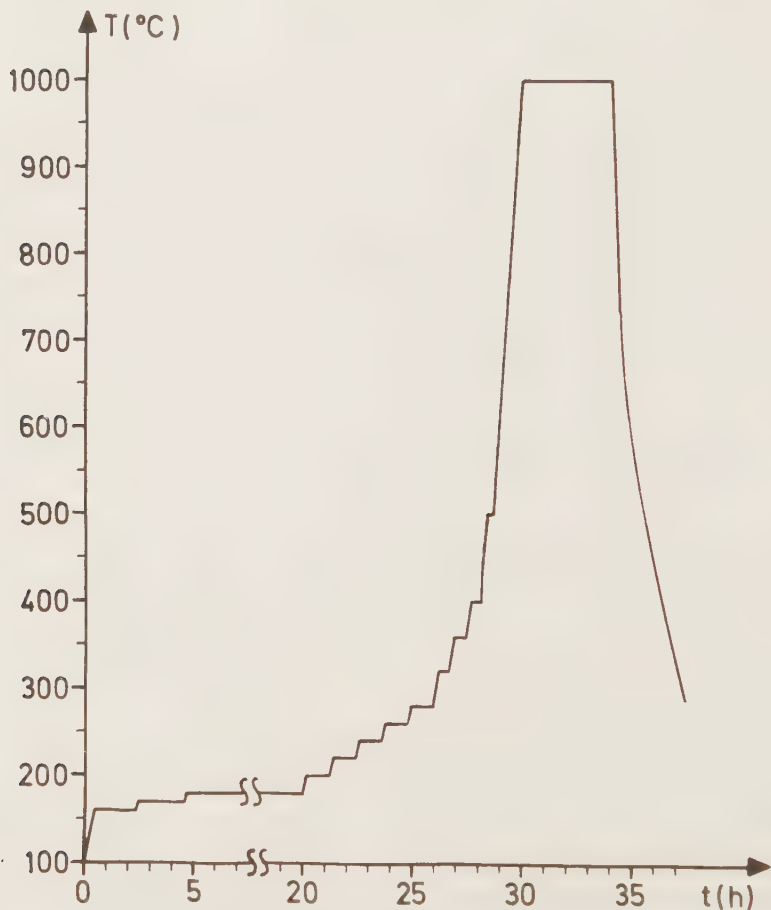


Abb. 3.1.1-1 Temperaturkurve zur Pyrolyse der organischen Bindemittel in den Preßlingen

Nach dem Abkühlen wurde die Gründichte der Proben bestimmt. Wegen der noch vorhandenen Porosität der Tabletten konnte zur Dichtebestimmung nicht auf das Archimedes-Prinzip zurückgegriffen werden. Statt dessen wurde das Volumen aus Probendurchmesser und -dicke berechnet, wobei diese Werte

mit einer Mikrometerschraube ausgemessen worden waren. Es muß allerdings berücksichtigt werden, daß diese Art der Volumenbestimmung mit einem größeren Fehler behaftet ist. Für die Gründichten wurden meist Werte von 2150 kg m^{-3} bis 2350 kg m^{-3} gefunden. Dies entspricht etwa 66% bis 72% der theoretischen Dichte von beta-Aluminiumoxid mit 3260 kg m^{-3} (75).

3.1.2. Hochtemperaturprozeß zur Umwandlung der Edukte in beta-Aluminiumoxid und zur Sinterung der Proben

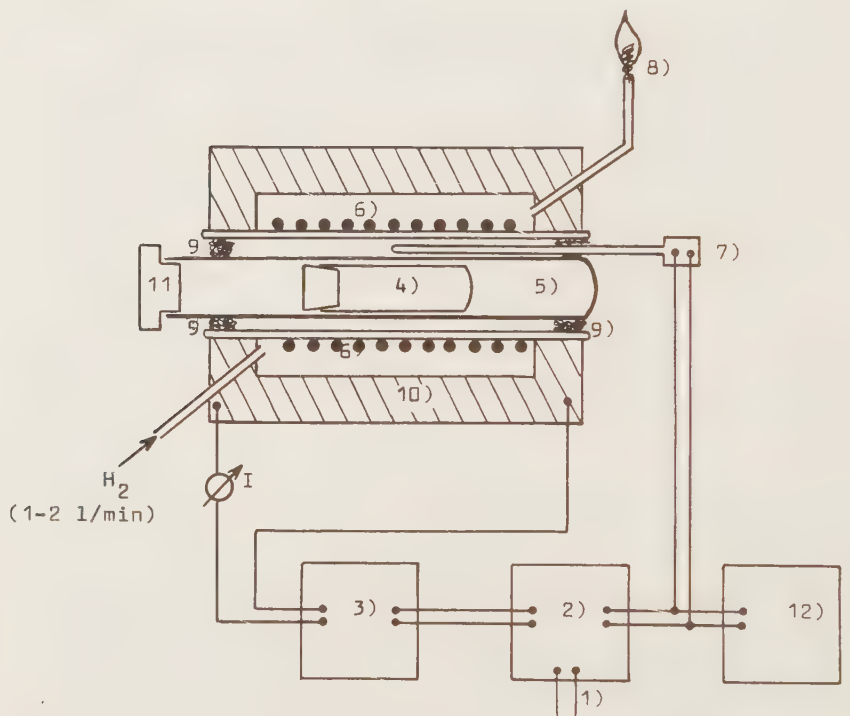
Die Herstellung von Keramik aus beta-Aluminiumoxid wird in der Praxis bei Temperaturen von 1600°C bis 1700°C durchgeführt. Die Umwandlung der Ausgangsstoffe in beta-Aluminiumoxid gelingt natürlich schon bei tieferen Temperaturen unter entsprechender Verlängerung der Reaktionszeit. Der Wunsch nach einem Werkstoff mit einer Enddichte möglichst nahe der theoretischen Dichte (97% bis 99%) erfordert jedoch für beta-Aluminiumoxid Sintertemperaturen, die deutlich über 1500°C liegen.

Für den notwendigen Sinterprozeß wurde kurzzeitig ein Rohr-ofen mit einem Heizrohr aus Siliciumcarbid verwendet. Auf Grund der kurzen Standzeit dieses Heizleiters bei Temperaturen über 1500°C mußte auf diesen Ofentyp verzichtet werden. Die Möglichkeit der induktiven Heizung mit einem Hochfrequenzgenerator wurde wegen der dabei auftretenden experimentellen Schwierigkeiten nicht weiter in Betracht gezogen.

Als ausgezeichnet geeignet hat sich der für Temperaturen bis 1750°C zugelassene Rohrofen mit Molybdän-Heizwicklung der Firma Leybold-Heraeus Typ RoM 5/70 erwiesen. Der Heizleiter aus Molybdändraht machte allerdings einen Schutzgasbetrieb mit nachgereinigtem Wasserstoff erforderlich. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem bis maximal 1800°C verwendbaren Thermoelement des Typs PtRh - EL18 (PtRh 70/30 - PtRh 94/6). Die Thermospannung wurde zur Temperaturkontrolle auf einem Schreiber mitregistriert. Der Ofen mußte über einen

manuell betätigten Stelltrafo an die jeweils benötigte Heizleistung angepaßt werden. Die Einhaltung der Nenntemperatur besorgte ein Induktivitäts-verträglicher Impulspaket-Thyrotakt-Regler.

Die Versuchsanordnung für den Hochtemperaturprozeß ist in Abbildung 3.1.2-1 schematisch dargestellt.



- | | |
|--|---|
| 1) Netzanschluß (380V) | 7) Thermoelement PtRh-EL 18 |
| 2) Thyrotakt | 8) Platindrahtwendel |
| 3) Stelltrafo | 9) Isolierschnur (Asbest) |
| 4) Probenbehälter (Pt) | 10) Ofenmantel |
| 5) Arbeitsrohr (Al_2O_3) | 11) Verschlußstopfen (poröses Al_2O_3) |
| 6) Heizwicklung (Mo) | 12) Schreiber |

Abb. 3.1.2-1 Apperatur zur Herstellung und Sinterung von beta-Aluminiumoxid

Der Sinterprozeß sollte generell in einer natriumoxidreichen Atmosphäre durchgeführt werden, um den in Kapitel 1.2. bereits angesprochenen Natriumoxidverlust von beta-Aluminiumoxidphasen bei Temperaturen oberhalb von 1400°C zu begrenzen. Dies gelingt beispielsweise durch die Verwendung eines natriumoxidhaltigen Einbettmaterials, wobei in unserem Fall beta-Aluminiumoxid eingesetzt wurde.

Zur Vermeidung des Zusammensinterns mit dem umgebenden Einbettmaterial wurden die Proben in eine Innenampulle aus 0.10 mm starkem Platinblech gegeben (Maße: $l = 95 \text{ mm}$, $b = 17 \text{ mm}$, $h = 5 \text{ mm}$). Die für sechs Proben ausreichende Ampulle wurde nur durch leichtes Zusammenquetschen verschlossen, um ein Verschweißen während des Sinterprozesses zu vermeiden. Dieser Probenbehälter wurde dann in einer zylindrischen Platinampulle (Maße: $l = 185 \text{ mm}$, $\varnothing = 23 \text{ mm}$) in granuliertes beta-Aluminiumoxid eingebettet, das möglichst nicht hoch gesintert sein sollte. Die Verwendung von pulvrigen Einbettmaterial wäre zweifelsohne vorzuziehen. Sie ist unter Umständen aber sehr kritisch, da bei den hohen Temperaturen so starke Sintereffekte auftreten können, daß die Entnahme der Proben nach dem Sinterprozeß sehr schwierig sein und die Beschädigung der Platinampullen zur Folge haben kann.

Die vorbereitete Ampulle mit den Proben wurde durch einen Stopfen aus beta-Aluminiumoxid verschlossen und im Korundarbeitsrohr des Rohrofens sorgfältig zentriert. Der wegen der Molybdänheizwicklung notwendige Schutzgasbetrieb mit Wasserstoff erforderte vor Inbetriebnahme des Ofens ein gründliches Durchspülen mit Wasserstoff bis zur negativen Knallgasprobe. Dieser Spülvorgang beanspruchte bei einem Wasserstoffdurchsatz von 2 l/min und wöchentlichen Ofenbetrieb mindestens zwei Stunden. An dieser Stelle ist anzumerken, daß die reduzierende Wasserstoffatmosphäre nur im Bereich der Heizdrähte innerhalb des Ofengehäuses aufrechterhalten wurde. Die zu sinternden Proben befanden sich stets an Luft. War der Ofen knallgasfrei, wurde das vorher in den Abzug geleitete Schutzgas nun direkt nach Austritt aus dem

Ofen abgepackelt. Eine auf das Endrohr aufgesetzte Platin-drahtwendel sicherte die Flamme gegen Verlöschen durch Luftzug.

Der Rohrofen konnte jetzt mit dem für diesen Typ zugelassenen Heizstrom von maximal 50 A angefahren werden. Die Eigenschaft metallischer Leiter eine Vergrößerung des Widerstandes bei Temperaturerhöhung zu zeigen, erforderte wegen der ständig absinkenden Stromstärke ein häufiges Nachregulieren am Stelltrafo, ermöglicht aber auch eine wachsende Heizleistung parallel zum Temperaturanstieg. Ausgehend von Raumtemperatur war für das Erreichen einer Ofentemperatur von 1500°C eine Anheizzeit von mindestens drei Stunden zu veranschlagen. Der Zeitbedarf für den Abkühlvorgang von 1500°C auf Raumtemperatur lag in einer Größenordnung von fünfzehn Stunden.

Die gesinterten Proben wurden mit verschiedenen Verfahren untersucht und charakterisiert. Diese werden in Kapitel 3.2 vorgestellt.

Abschließend erscheint es sinnvoll zu sein, auf den möglichen Natriumoxidverlust während des vorgehend skizzierten Sinterprozesses einzugehen. Die beta-Aluminiumoxidproben wurden meist mit einer Einwaage an NaAlO_2 hergestellt, die einem theoretischen Gewichtsanteil von 8,0% bis 8,9% Natriumoxid im Endprodukt entsprach. Am Beispiel eines repräsentativen Ofenlaufs wird in Tabelle 3.1.2-1 die nach dem Sintern bestimmte, jeweilige Gewichtsabnahme von sechs Proben mit gleicher Zusammensetzung und mit einem Gehalt von 8,9 Gew.% Natriumoxid (berechnet) gezeigt. Unter der Annahme, daß alle Gewichtsverluste auf ein Abdampfen von Natriumoxid zurückzuführen sind, wird in der gleichen Tabelle 3.1.2-1 der entsprechende Natriumoxidverlust und der sich daraus ergebende neue Natriumoxidgehalt der einzelnen Proben aufgeführt. Die Präparate selbst wurden 6 min bei 1690°C und 30 min bei 1560°C gesintert und anschließend noch 3 h bei 1470°C getempert.

Tab. 3.1.2-1 Gewichtsabnahme von beta-Aluminiumoxidproben während des Sinterprozesses

Probengewicht (mg) vor dem Sintern	775.4	697.1	733.0	862.3	631.5	612.2
Probengewicht (mg) nach dem Sintern	773.8	694.8	730.2	859.1	628.7	609.0
Gewichtsverlust (mg)	1.6	2.3	2.8	3.2	2.8	3.2
Gewichtsverlust (%)	0.21	0.33	0.38	0.37	0.44	0.52
Gewichtsverlust (%) bezogen auf Natriumoxid	2.32	3.71	4.29	4.17	4.98	5.87
Natriumoxidgehalt (%) der gesinterten Proben	8.71	8.60	8.55	8.56	8.49	8.42

Der nach dem Sintern vorgefundene Gewichtsverlust der Präparate ist unproblematisch, auch wenn man annimmt, daß dieser ausschließlich auf eine Verdampfung von Natriumoxid zurückzuführen ist. Beta-Aluminiumoxidphasen sind nämlich bei einem Natriumoxidgehalt in den Proben von sechs Prozent noch wohl charakterisiert.

Es ist ferner nicht klar, in welchem Ausmaß die Gewichtsabnahme überhaupt auf einem Verlust von Natriumoxid beruht. So wurde festgestellt, daß die "grünen" Proben nach Pyrolyse der organischen Bindemittel und dem nachfolgenden Temperprozeß bei 1000°C hygroskopisch sind. Die Proben zeigten an Luft innerhalb von fünfzehn Minuten Gewichtszunahmen von bis zu 1.50%. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß die Präparate vor dem Sintern selbst bei zügigem Arbeiten etwas Feuchtigkeit aufgenommen haben, wodurch später ein höherer Natriumoxidverlust vorgetäuscht wurde.

3.2. Angewandte Untersuchungsmethoden

3.2.1. Dichtebestimmung

Nach dem Sinterprozeß wurde die Dichte der gesinterten Proben routinemäßig ermittelt. Der Versuchsaufbau zur Dichtebestimmung nach dem Prinzip von Archimedes ist in Abbildung 3.2.1-1 skizziert. Diese Methode ist nur für wenig poröse beta-Aluminiumoxidpräparate mit einer Dichte von mindestens 2900 kg m^{-3} , die etwa 90% der theoretischen Dichte entspricht, geeignet.

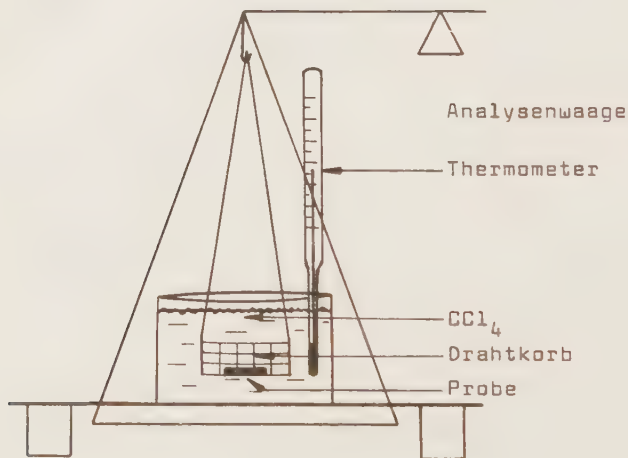


Abb. 3.2.1-1 Versuchsaufbau zur Bestimmung der Dichte von gesinterten beta-Aluminiumoxidpräparaten

Die Probendichte konnte mit Gleichung 3.2.1-1 berechnet werden.

Gl. 3.2.1-1

$$\rho = \frac{\text{Gewicht}_{(\text{Probe/Luft})} \cdot \rho_{\text{CCl}_4}}{\text{Gewicht}_{(\text{Probe/Luft})} - \text{Gewicht}_{(\text{Probe/CCl}_4)}}$$

Die Dichte von Tetrachlorkohlenstoff mußte der jeweiligen Meßtemperatur entsprechend korrigiert werden. Dies gelang durch Verwendung von Gleichung 3.2.1-2 (76).

$$\text{Gl. 3.2.1-2 } \rho_{\text{CCl}_4} = 1.63372 - 0.00199 \cdot T + 0.000005 \cdot T^2$$

Zur Überprüfung des Meßprinzips wurde die Dichte von fünf Aluminiumstücken (Aluminium Patinal, Merck Nr. 13730) mit verschiedenen Volumina zwischen 150 mm³ und 560 mm³ bestimmt. Hierbei ergab sich für die Dichte des Aluminiums ein Mittelwert von 2695.6 kg m⁻³ mit einer Standardabweichung von 0.28%.

Die Ablesegenauigkeit von $\pm 0.5^\circ\text{C}$ am Thermometer sollte zu einer weiteren Streuung der Meßwerte um ca. 0.10% führen, da die Temperatur des Tetrachlorkohlenstoffs in die Berechnung der Probendichte miteingeht. Insgesamt betrachtet sollte die Dichtebestimmung nach dem Prinzip von Archimedes Werte für die Probendichte mit einer Standardabweichung von maximal 0.35% bis 0.40% erwarten lassen.

In einem Kontrollversuch wurde auch die Dichte von sechs auf gleiche Art und Weise präparierten und behandelten beta-Aluminiumoxidpräparaten ermittelt. Für die Probendichte wurde hier ein Mittelwert von 3162 kg m⁻³ mit einer Standardabweichung von $\pm 0.14\%$ gefunden.

3.2.2. Röntgenographische Verfahren

3.2.2.1. Das Guinier-Verfahren

Zur Charakterisierung der entstandenen Reaktionsprodukte wurden von den hergestellten Proben Röntgenpulveraufnahmen angefertigt.

Zu diesen Untersuchungen wurde die Guinier-Methode mit einem von der Fa. Huber gelieferten Aufnahmesystem eingesetzt. Die Besonderheit dieser Methode ist die Verwendung von einer streng monochromatischen Röntgenstrahlung. Diese erhält man durch Beugung an einem Germanium-Einkristall, entsprechend der Bragg'schen Beziehung, daß an einer bestimmten Netzebenenschar eines Kristalls ($d_{hkl} = \text{const.}$) unter einem Winkel ϑ nur eine einzige Wellenlänge reflektiert werden kann.

Die Anwendung streng monochromatischer Röntgenstrahlung bietet verschiedene Vorteile wie das Fehlen eines Bremsspektrums, eine hohe Linienschärfe und eine bessere Erkennbarkeit schwacher Interferenzen, die durch längere Belichtungszeiten noch verbessert werden kann. Da keine Überlagerung $K\alpha_1 - K\alpha_2$ Linie auftritt, können Substanzgemische mit größerer Genauigkeit untersucht werden.

Als Strahlenquelle diente eine Kupfer-Feinfocus-Röntgenröhre mit Strichfocussierung. Nach Monochromatisierung an dem Germanium-Einkristall stand die $\text{Cu } K\alpha_1$ -Strahlung zur Verfügung. Der Strahlengang wurde in der Kamera durch einen Streustrahlfänger unterteilt, wodurch die Aufnahme der Röntgenspektren von bis zu fünf verschiedenen Substanzen synchron auf einem Film möglich war. Dieses konstruktive Detail ermöglichte vor allem eine gute Vergleichbarkeit der Aufnahmen. Verwendet wurde die asymmetrische Aufnahmetechnik. Das Kamerasystem war zur Vermeidung der Luftstreuung in einem Rezipienten installiert, der über eine Ölpumpe evakuiert wurde. Die Belichtungszeit betrug bei einer Röhrenleistung von 1200 W

sieben Stunden bei Routineaufnahmen.

Die Präparation der in einem Borcarbid-Mörser fein zerriebenen Proben erfolgte auf Mylarfolie, die mit Siliconfett hauchdünn beschichtet war. Zur exakten Auswertung der Röntgenaufnahmen wurde den Pulverproben Siliciumpulver in Halbleiterqualität (Wacker-Chemie) als innerer Standard mit genau bekannten Gitterkonstanten zugemischt.

Die Röntgenfilme selbst wurden mit einem Magnetmaßstab ausgemessen, wobei die den einzelnen Interferenzen entsprechenden 4θ -Werte an einem elektronischen Anzeigegerät abgelesen werden konnten. Aus den 4θ -Werten der Silicium-Eichlinien und den entsprechenden Literaturdaten wurde eine Regressionsgerade berechnet. Unter Verwendung dieser Gerade wurden aus den 4θ -Werten der zu untersuchenden Proben die korrigierten 2θ - und d -Werte bestimmt. Die Zusammensetzung der zu untersuchenden Probe wurde durch den Vergleich der d -Werte mit dem JCPDS-File oder anderweitigen Literaturstellen bestimmt.

3.2.2.2. Zählrohrdiffraktometrie

Das Proportionalzählrohr erlaubt bei Phasengemischen den direkten Vergleich der Röntgenintensitäten. Zur quantitativen Phasenbestimmung im Rahmen kinetischer Messungen wurden deshalb auch Röntgenaufnahmen an einem Zählrohrdiffraktometer der Fa. Philips ($\text{Cu K}\alpha$, 30 kV, 30 mA) angefertigt. Als Präparateträger diente ein 36×36 mm großes Kunststoffplättchen. Die feingepulverten Proben wurden in die darin befindliche Vertiefung ($20 \times 10 \times 1$ mm; L,B,T) mit einem Spatel leicht hineingedrückt und mit einem Objektträger glattgestrichen. Die Intensität der einzelnen Röntgenreflexe in den Spektren wurde mit einem Planimeter ausgemessen.

3.2.3. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit

3.2.3.1. Allgemeines

Die Ionenleitfähigkeit eines Festkörpers läßt sich gewöhnlich durch die empirisch gefundene Gleichung 3.2.3.1-1 beschreiben.

$$\text{Gl. 3.2.3.1-1} \quad \sigma = (\sigma_0/T) \exp(-E_a/kT)$$

σ_0 ist eine Funktion der Ionenladung, der Konzentration an beweglichen Ionen und ihrer Sprungfrequenz sowie der Sprungweite. E_a ist die Aktivierungsenergie für die Bildung einer Fehlstelle und für die Ionenbewegung. k und T sind die Boltzmann Konstante und die absolute Temperatur.

Der Gegenstand aller Messungen ist die Bestimmung der Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit von der Temperatur und der daraus berechneten Aktivierungsenergie E_a für die Ionenbewegung. Die Meßergebnisse werden in der Regel als Graph des Produktes $\text{LN } \sigma \cdot T$ gegen die reziproke Temperatur $1/T$ dargestellt. Die Aktivierungsenergie E_a kann dann aus der Steigung der resultierenden Gerade bestimmt werden.

Die Leitfähigkeit von Festelektrolyten kann prinzipiell durch die Anwendung von Wechselstrommeßverfahren mit ionisch blockierenden Elektroden oder von Gleichstrommeßmethoden mit ionisch leitenden Elektroden gemessen werden.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit mit Gleichstrommethoden wirft größere experimentelle Probleme auf, da es nötig ist, für die Natriumionen eine Quelle an der positiven Elektrode und eine Senke an der negativen Elektrode ohne Polarisierungseffekte zu schaffen. Bei Meßtemperaturen von 300°C bis 400°C werden als Natriumionenquelle entweder geschmolzene Natriumsalze oder direkt Natrium eingesetzt. Dadurch ist eine kompliziertere Meßanordnung mit vergleichsweise schwieriger Handhabung erforderlich. Die Gleichstrom-

messung ist vor allem dann sinnvoll, wenn nicht nur die Leitfähigkeit sondern auch andere wichtige Parameter des Elektrolyten wie Belastbarkeit, Lebensdauer oder Anfälligkeit für das Wachstum von Natriumdendriten untersucht werden sollen.

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit allein werden meist Wechselstromverfahren angewendet. Die Analyse der Ergebnisse erfordert eine gewisse Vorsicht, um Elektrodeneffekte von Elektrolyteffekten unterscheiden und um den Einfluß der Korngrenzen in polykristallinen Proben richtig beurteilen zu können. Diese Probleme können seit Einführung frequenzdispersiver Wechselstrommeßverfahren (77,78,79,80) weitgehend vermieden werden. Die Analyse der Impedanzspektren liefert dabei wertvolle Erkenntnisse über die jeweiligen Beiträge von Korn und Korngrenze zum Gesamtwiderstand.

Die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Leitfähigkeitsdaten wurden mit einer Wechselstrommethode gemessen. Gerätebedingt standen als Meßfrequenzen nur 1000 Hz oder 4000 Hz zur Verfügung.

3.2.3.2. Probenvorbereitung

Die Stirnflächen der Proben wurden vor der Messung mit Gold bedampft. Der Zylindermantel der scheibenförmigen Proben wurde vor der Bedampfung mit einem Selbstklebeband überzogen und so vor der unerwünschten Vergoldung geschützt. Es zeigte sich nämlich, daß ein späteres Abschleifen einer aufgedampften Goldschicht sehr langwierig sein und zu einer Beschädigung der vergoldeten Stirnfläche führen kann. Die Goldbedampfung wurde in dem Vakuumbedampfungsgerät VBG 500 der Fa. Siemens im Hochvakuum bei einem Höchstdruck von 0,066 Pa vorgenommen. In der evakuierten Probenkammer des Gerätes wurde aus einer mit Golddraht bestückten, heizbaren Wolframdrahtwendel Gold auf die darunterliegenden Präparate gedampft.

3.2.3.3. Meßanordnung zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Die wesentlichen Konstruktionsmerkmale der für die Leitfähigkeitsuntersuchung eingesetzten Meßzelle sind in Abbildung 3.2.3.3-1 dargestellt.

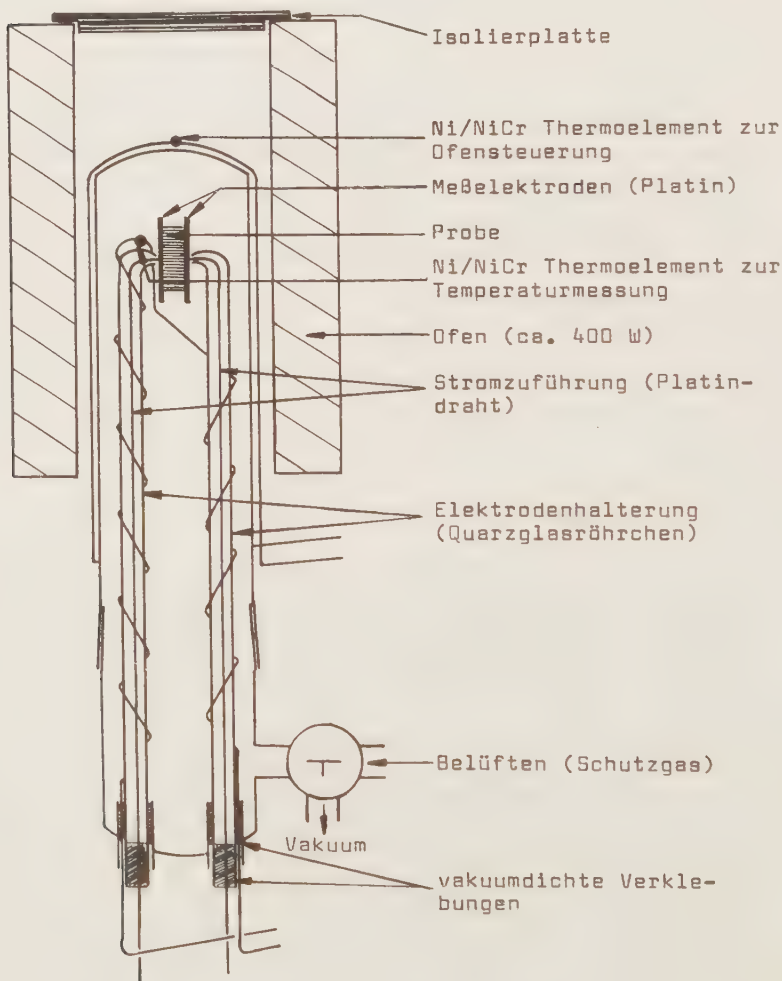


Abb. 3.2.3.3-1 Meßzelle zur Leitfähigkeitsuntersuchung

Das zu vermessende Präparat wurde in der Meßzelle zwischen den beiden Platinelektroden durch den auf diese Elektroden ausgeübten Druck der beiden leicht vorgespannten Röhrchen aus Quarzglas ($\varnothing_{\text{außen}} = 4 \text{ mm}$, $\varnothing_{\text{innen}} = 2 \text{ mm}$) fixiert. Die beiden Elektrodenhalterungen waren im Unterteil der Zelle vakuumdicht eingeklebt. Innerhalb der Glasröhrchen wurden die Stromzuleitungen aus Platindraht geführt, die mit den Meßelektroden verschweißt waren.

Die Quarzröhrchen waren außen mit den Thermodrähten ($\varnothing = 0.5 \text{ mm}$) des Thermopaars Ni/NiCr bewickelt. Die Lötstelle des Thermoelements befand sich in der Zelle auf gleicher Höhe wie das zu vermessende Präparat. Die hier anfallende Thermospannung wurde auf einem Zweikanalschreiber während der Messung mitregistriert.

An dem ebenfalls aus Quarzglas gefertigten und zum Probenwechsel abnehmbaren Oberteil der Meßzelle war ein weiteres Ni/NiCr-Thermoelement angebracht. Dieses diente in Verbindung mit einem Thyrotakt zur Regelung der Heizleistung des Rohrofens.

Die Meßzelle konnte über den angesetzten Dreiwegehahn evakuiert und falls erforderlich mit Schutzgas gefüllt werden.

Die Ausführung in Quarzglas von allen wichtigen Glasteilen in der beheizten Zone machte einen Meßbetrieb in dem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 400°C möglich.

Die Meßelektroden waren an die Leitfähigkeitsmeßgeräte LF 2000 CON (Wissenschaftlich-Technische-Werkstätten) mit einer Meßfrequenz von 4000 Hz oder LTA (Seybold) mit einer Meßfrequenz von 1000 Hz angeschlossen. Die von diesen Geräten gemessene Leitfähigkeit wurde synchron mit der an der Probe anfallenden Thermospannung registriert.

3.2.3.4. Durchführung der Leitfähigkeitsmessung

Nach jedem Probenwechsel wurde die Meßzelle zur Entfernung von dem neu eingesetzten Präparat anhaftenden Feuchtigkeitsspuren fünfzehn Minuten an einer Ölpumpe evakuiert und dabei bis zu einer Temperatur von 400°C aufgeheizt. Anschließend wurde die Zelle mit Luft gefüllt, die über Calciumchlorid zum Trocknen geleitet worden war. Vor der eigentlichen Messung wurde die Probe über Nacht bei 400°C getempert.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wurde die Zelltemperatur schrittweise um jeweils 30°C bis 40°C zurückgenommen. Nach der Einstellung eines stabilen Meßwertes für die Leitfähigkeit, was in der Regel eine Zeit von sechzig bis neunzig Minuten beanspruchte, wurde die Leitfähigkeit zusammen mit der Meßtemperatur registriert. Pro Präparat wurden acht bis zehn derartige Wertepaare aufgenommen, wobei der Temperaturbereich von 400°C bis Raumtemperatur abgedeckt wurde.

Aus den Meßwerten wurde nach Umrechnung der gemessenen, absoluten Leitfähigkeit in die spezifische Leitfähigkeit der natürliche Logarithmus des Produktes $\sigma \cdot T$ gebildet und gegen die reziproke Zeit $1/T$ aufgetragen. Aus der Steigung der resultierenden Geraden ergab sich dann direkt die Aktivierungsenergie E_a für die Ionenleitung.

Die Meßdaten für die Leitfähigkeit einer einzelnen Probe unterlagen bei wiederholter Messung nur geringfügigen Schwankungen. Fünfmaliges Vermessen eines Präparates erbrachte für die spezifische Leitfähigkeit σ bei der Meßtemperatur 400°C die Werte 3.738 , 3.652 , 3.622 , 3.624 und $3.722 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. Hieraus ergibt sich ein Mittelwert von $3.672 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ mit einer Standardabweichung von 1.34% . Die spezifische Leitfähigkeit bei einer fest vorgegebenen Temperatur sinkt für eine Probe bei Wiederholung der Messungen zunächst leicht ab und erreicht nach der dritten Messung einen nahezu stabilen Wert

(Abbildung 3.2.3.4-1). Entfernt man diese Probe aus der Meßzelle, bewahrt sie einige Wochen in einem verschlossenen Gefäß auf und vermißt sie erneut, findet man eine spezifische Leitfähigkeit in der Größenordnung des ersten Wertes aus der ersten Meßserie. Die beobachtbare Schwankung der Leitfähigkeit ist nicht meßtechnisch bedingt, sondern ist ursächlich auf unbekannte, die Keramik selbst betreffende Effekte zurückzuführen. Feuchtigkeitsspuren spielen in diesem Rahmen sicherlich eine gewisse Rolle.

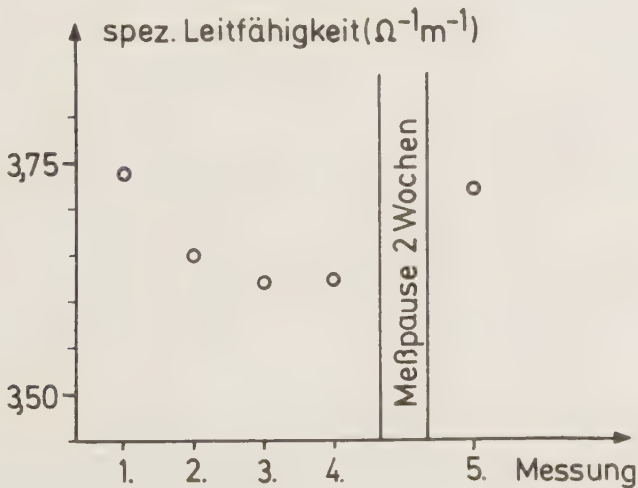


Abb. 3.2.3.4-1 Änderung der spezifischen Leitfähigkeit bei 400°C von einer beta-Aluminiumoxidprobe bei Wiederholung der Messungen

Die Streuung der Meßwerte für die spezifische Leitfähigkeit und der daraus berechneten Werte für die Aktivierungsenergie der Ionenleitung ist für verschiedene, unter identischen Bedingungen hergestellte beta-Aluminiumoxidproben mit gleicher Eduktzusammensetzung in Tabelle 3.2.3.4-1 zusammengestellt.

Tab. 3.2.3.4-1 Streuung der Meßwerte für die spezifische Leitfähigkeit bei 300°C und für die Aktivierungsenergie der Ionenleitung von gleich zusammengesetzten und behandelten beta-Aluminiumoxidpräparaten aus zwei verschiedenen Herstellungsprozessen A,B

Herstellungsprozeß vermessene Proben	A 4	B 3
spez.Leitf. σ ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)	0.158 0.173 0.179 0.164	0.365 0.368 0.353
E_a (kJ mol^{-1})	17.37 15.44 16.41 15.92	19.30 21.23 22.19
Durchschnittswert σ ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)	0.1685	0.3620
Standardabweichung	$\pm 4.81 \%$	$\pm 1.80 \%$
Durchschnittswert E_a (kJ mol^{-1})	16.285	20.910
Standardabweichung	$\pm 4.38 \%$	$\pm 5.75 \%$

Die in Tabelle 3.2.3.4-1 zusammengestellten Daten unterliegen einer Schwankungsbreite, die sich in einem durchaus vertretbaren Rahmen bewegt. Werden in den später zu diskutierenden Meßserien bei Präparaten aus dem gleichen Syntheseprozesse Werte gefunden, die bei der Leitfähigkeit über die hier aufgezeigte natürliche Schwankung von ca. $\pm 5\%$ hinaus voneinander abweichen, muß die Ursache solcher Diskrepanzen in der stofflichen Natur der geprüften Präparate gesucht werden.

4. Der Einfluß von Titandioxid auf die Bildung und die Eigenschaften von beta-Aluminiumoxid

In der Literatur ist über die Dotierung von beta-Aluminiumoxid mit oxidischen Titanverbindungen bisher vergleichsweise wenig bekannt.

E.S.Lugovskaya et al. (67) untersuchten die partielle Substitution von Al^{3+} -Ionen im Spinellblock durch Ti^{3+} -Ionen. Beta-Aluminiumoxid wurde dazu in reduzierender Atmosphäre hergestellt, wobei sich im Verlauf dieser Reaktion aus dem zugesetzten TiO_2 die für den Einbau vorgesehene Komponente Ti_2O_3 bildete. Im Reaktionsprodukt konnten die Autoren den isomorphen Ersatz von Al_2O_3 im Spinellblock der beta-Phase durch Ti_2O_3 nachweisen. Aus dem Ergebnis der IR-spektroskopischen Untersuchung wurde ferner geschlossen, daß die Ti^{3+} -Ionen vorzugsweise die Tetraederplätze im Spinellblock besetzen.

G.J.May (81) prüfte den Einfluß einer Dotierung mit Titandioxid und Bariumoxid auf verschiedene Eigenschaften von beta-Aluminiumoxidkeramik. Dieser Autor konnte zeigen, daß auch die Ti^{4+} -Ionen Aluminiumplätze im Spinellblock besetzen, während sich die Ba^{2+} -Ionen ausschließlich in der Leitfähigkeitsebene aufhalten. Die titan- und bariumhaltige Keramik wies eine geringfügig niedrigere Dichte, einen etwas höheren spezifischen Widerstand und eine größere Aktivierungsenergie auf. Als positive Auswirkung der Dotierung wurde eine Dämpfung des oft zu beobachtenden übermäßig starken Kornwachstums beobachtet. Inwiefern der Barium- und Titanzusatz im einzelnen für die Veränderung der Eigenschaften verantwortlich sind, ist nicht bekannt.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst neue Ergebnisse über die Beeinflussung der Bildung von beta-Aluminiumoxid in Gegenwart von Titandioxid dargestellt. Daran anschließend wird über das Sinterverhalten von polykristallinem, titanhaltigem beta-Aluminiumoxid und über verschie-

dene Eigenschaften der titandotierten Keramik, wie ihre elektrische Leitfähigkeit oder ihre Mikrostruktur, berichtet. Schwerpunktmäßig wurden lithium- und/oder magnesiumoxidstabilisierte beta-Aluminiumoxidphasen mit einer in der Praxis oft verwendeten Zusammensetzung untersucht.

Zunächst soll allerdings ein durch einfache Überlegung erkennbarer Aspekt der Titandotierung diskutiert werden. Für die Substitution von Aluminiumionen im Spinellblock kommen nach J.P.Boilot et al. (68) nur Ionen in Frage, deren Radius 97 pm nicht überschreitet. Diese Voraussetzung wird von den vierwertigen Titanionen mit einem Ionenradius von $r_{Ti^{4+}} = 68$ pm klar erfüllt. Dieser Ionenradius liegt in der gleichen Größenordnung wie der Radius von Li^+ - und Mg^{2+} -Ionen ($r_{Li^+} = 68$ pm, $r_{Mg^{2+}} = 66$ pm), die zur Dotierung des Spinellblocks üblicherweise eingesetzt werden. Die Möglichkeit der Substitution von Aluminiumionen durch vierwertige Titanionen ist somit durchaus plausibel und konnte, wie bereits berichtet, von G.J.May (81) nachgewiesen werden.

Ein Austausch von Aluminiumionen gegen vierwertige Titanionen führt zwangsläufig zu einer Absenkung der negativen Überschußladung des Spinellblocks. Dadurch können entsprechend weniger positive Ladungsträger in den Leitungsebenen stabilisiert werden. Diese Problematik sollte sich speziell im Hinblick auf die Stabilität der β'' -Aluminiumoxidphase auswirken.

Die natriumreiche β'' -Phase ist bei hohen Temperaturen nur in Gegenwart von Lithiumionen oder zweiwertigen Ionen beständig, die die Bedingung von J.P.Boilot (68) erfüllen. Hierbei können rein formal pro Lithiumion zwei Natriumionen und pro Magnesiumion ein Natriumion in der Leitungsebene von der β'' -Phase untergebracht und stabilisiert werden. Ein Einbau vierwertiger Titanionen in den Spinellblock kompensiert den Einfluß der ein- oder zweiwertigen Kationen, wobei pro Titanion formal ein Natriumion aus der Leitungsebene verdrängt wird. Somit sollte bei Dotierung mit Titan-

dioxid die Bildung der β -Aluminiumoxidphase favorisiert sein. Dieser Sachverhalt wurde von G.J.May in seiner Untersuchung (81) experimentell bestätigt.

4.1. Der Einfluß von Titandioxid auf die Bildung von β -Aluminiumoxidphasen bei 1000°C

Beta-Aluminiumoxidkeramik wird in der Regel bei Temperaturen hergestellt, die deutlich über 1500°C liegen. Nach Pyrolyse der organischen Bindemittel und mehrstündiger Vortempering bei 1000°C wurden einige Proben röntgenographisch untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die Umwandlung der Edukte β -NaAlO₂, α -Al₂O₃, Li₂O und/oder MgO in das Produkt beta-Aluminiumoxid durch den Zusatz von TiO₂ zum Teil wesentlich beschleunigt wird.

Daraufhin wurden systematische Reihenuntersuchungen durchgeführt, um den Phasenbestand einiger Reaktionsgemische in Abhängigkeit von dem Titandioxidgehalt der Mischungen und von der Reaktionszeit bei 1000°C festzustellen. Die hierfür eingesetzten Proben wurden analog zu dem in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Verfahren vorbereitet. Das binderhaltige Ausgangsmaterial wurde jeweils zwei Minuten mit einem Druck von 750 MPa in Tablettenform gepreßt. Nach der Pyrolyse der organischen Bindemittel wurden die Proben zwei Stunden bei 850°C vorgetempert.

Die kinetischen Experimente wurden in einem Thyrotakt gesteuerten Muffelofen durchgeführt. Die Proben wurden hierzu einzeln in Platintiegel gelegt, in den konstant auf 1000°C gehaltenen Ofen gegeben und nach Ablauf der vorgesehenen Temperzeit rasch auf Raumtemperatur gekühlt.

Die Phasenzusammensetzung der getemperten Präparate wurde röntgenographisch mit der in Kapitel 3.2.2.1 vorgestellten Guinier-Methode qualitativ bestimmt. Das für diese Untersuchung verwendete Material wurde aus senkrecht zur Basisfläche abgebrochenen Tablettenteilen gewonnen, die im Borcarbidsmörser vor der Röntgenaufnahme pulverisiert wurden.

Das Titandioxid wurde als Lösung von Titan-tetraethanolat (Schuchardt Nr. 13812) in absolutem Ethanol dem Oxidgemisch während des Vermahlens zugegeben und mit wenig ammoniakalischem Wasser zersetzt. Bei Zusatz von x Gew.% TiO_2 wurde die Einwaage der übrigen Ausgangsprodukte jeweils um x Gew.% reduziert. Der Titandioxidgehalt des eingesetzten Titansäureesters wurde regelmäßig durch Hydrolyse der Verbindung und Überführung des Hydroxids in Titandioxid durch Glühen bei 1000°C gravimetrisch überprüft.

4.1.1. Qualitative, röntgenographische Bestimmung der Phasenzusammensetzung von bei 1000°C getemperten Reaktionsgemischen

4.1.1.1. Reaktionsgemische mit Magnesiumoxidzusatz

In Relation zur Reaktionszeit bei einer vorgegebenen Temperatur von 1000°C wurde röntgenographisch die Phasenzusammensetzung in Reaktionsmischungen bestimmt, die neben Natriumaluminat und α -Aluminiumoxid etwas MgO zur Stabilisierung der β'' -Aluminiumoxidphase enthielten. Die Mischungen waren zusätzlich mit einem Titandioxidanteil zwischen 0 und 2.50 Gew.% versetzt. Die chemische Zusammensetzung der Gemische ist gemeinsam mit dem Titandioxidanteil in Tabelle 4.1.1.1-1 aufgeführt. Die Gemischzusammensetzung ist hierbei formal in einer auf den Sauerstoffgehalt O_{17} normierten beta-Aluminiumoxidstöchiometrie angegeben.

Tab. 4.1.1.1-1 Zusammensetzung der Reaktionsgemische

TiO_2 -Gehalt (Gew.%)	Eduktzusammensetzung, dargestellt in einer beta-Aluminiumoxidstöchiometrie
0.00	$\text{Na}_{1.553}\text{Mg}_{0.298}\text{Al}_{10.617}\text{O}_{17}$
0.75	$\text{Na}_{1.543}\text{Mg}_{0.296}\text{Al}_{10.546}\text{Ti}_{0.0565}\text{O}_{17}$
1.00	$\text{Na}_{1.539}\text{Mg}_{0.296}\text{Al}_{10.523}\text{Ti}_{0.0754}\text{O}_{17}$
2.50	$\text{Na}_{1.519}\text{Mg}_{0.292}\text{Al}_{10.381}\text{Ti}_{0.187}\text{O}_{17}$

In den Tabellen 4.1.1.1-2 bis 4.1.1.1-5 sind die in den vier geprüften Reaktionsgemischen nach unterschiedlich langer Reaktionszeit röntgenographisch erfaßbaren Phasen zusammengestellt.

Tab. 4.1.1.1-2 Phasenbestand eines magnesiumoxidhaltigen, titandioxidfreien Reaktionsgemisches

Zeit (h)	Temp. (°C)	MgO	Röntgenographisch erfaßbare Phasen				
			β -NaAlO ₂	γ -NaAlO ₂	α -Al ₂ O ₃	β -Phase	β'' -Phase
2	850	+	+	-	+	-	-
1	1000	-	-	+	+	-	-
48	1000	-	-	+	+	+	+
66	1000	-	-	+	+	+	+
90	1000	-	-	+	+	+	+

Tab. 4.1.1.1-3 Phasenbestand eines magnesiumoxidhaltigen Reaktionsgemisches, dotiert mit 0,75 Gew.% TiO₂

Zeit (h)	Temp. (°C)	MgO	Röntgenographisch erfaßbare Phasen				
			β -NaAlO ₂	γ -NaAlO ₂	α -Al ₂ O ₃	β -Phase	β'' -Phase
2	850	+	-	+	+	-	-
1	1000	+	-	+	+	-	-
24	1000	-	-	+	+	-	+
48	1000	-	-	+	+	+	+
72	1000	-	-	-	+	+	+
96	1000	-	-	-	-	+	+

Tab. 4.1.1.1-4 Phasenbestand eines magnesiumoxidhaltigen Reaktionsgemisches, dotiert mit 1.00 Gew.% TiO_2

Zeit (h)	Temp. (°C)	MgO	Röntgenographisch erfaßbare Phasen				
			$\beta\text{-NaAlO}_2$	$\gamma\text{-NaAlO}_2$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Phase}$	$\beta''\text{-Phase}$
2	850	+	-	+	+	-	-
1	1000	+	-	+	+	-	-
15	1000	-	-	+	+	-	+
24	1000	-	-	+	+	+	+
29	1000	-	-	-	+	+	+
33	1000	-	-	-	-	+	+

Tab. 4.1.1.1-5 Phasenbestand eines magnesiumoxidhaltigen Reaktionsgemisches, dotiert mit 2.50 Gew.% TiO_2

Zeit (h)	Temp. (°C)	MgO	Röntgenographisch erfaßbare Phasen				
			$\beta\text{-NaAlO}_2$	$\gamma\text{-NaAlO}_2$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Phase}$	$\beta''\text{-Phase}$
2	850	+	-	+	+	-	-
1/4	1000	-	-	+	+	-	+
1/2	1000	-	-	+	+	-	+
3/4	1000	-	-	+	+	-	+
1	1000	-	-	-	+	-	+
2	1000	-	-	-	-	-	+

Die Tabellen 4.1.1.1-2 bis 4.1.1.1-5 zeigen, daß mit steigendem Titandioxidgehalt im Reaktionsgemisch die Bildung der

beta-Aluminiumoxidphasen zum Teil deutlich beschleunigt wird. Wie weitere Untersuchungen ergaben, führen Zusätze von weniger als 0.75 Gew.% TiO_2 zu keiner ausgeprägten Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Ferner ist noch das Auftreten der Hochtemperaturphase $\gamma\text{-NaAlO}_2$ bei Raumtemperatur bemerkenswert. Diese Phase wandelt sich im Regelfall beim Unterschreiten einer Temperatur von 448°C in die bei Zimmertemperatur beständige Modifikation $\beta\text{-NaAlO}_2$ um.

An einem weiteren Stoffsystem mit etwas geänderter Zusammensetzung wurde geprüft, ob sich auch dort in Gegenwart von Titandioxid die Bildungsgeschwindigkeit von beta-Aluminiumoxid erhöht. Die bei diesen Versuchen erzielten Ergebnisse sind im folgenden Kapitel zusammengestellt.

4.1.1.2. Reaktionsgemische mit Lithiumoxidzusatz

Die in diesem Abschnitt vorgestellten drei Reaktionsmischungen mit etwas höherem Natriumoxidgehalt enthielten neben Natriumaluminat und α -Aluminiumoxid zur Stabilisierung der β'' -Phase statt Magnesiumoxid jetzt Lithiumoxid. Die in einer beta-Aluminiumoxidstöchiometrie dargestellte, chemische Zusammensetzung der Gemische ist gemeinsam mit dem Titandioxidgehalt in Tabelle 4.1.1.2-1 aufgeführt.

Tab. 4.1.1.2-1 Zusammensetzung der Reaktionsgemische

TiO_2 -Gehalt (Gew.%)	Eduktzusammensetzung, dargestellt in einer beta-Aluminiumoxidstöchiometrie
0.75	$\text{Na}_{1.716}\text{Li}_{0.279}\text{Al}_{10.593}\text{Ti}_{0.0565}\text{O}_{17}$
1.00	$\text{Na}_{1.712}\text{Li}_{0.279}\text{Al}_{10.569}\text{Ti}_{0.0754}\text{O}_{17}$
2.50	$\text{Na}_{1.689}\text{Li}_{0.275}\text{Al}_{10.427}\text{Ti}_{0.189}\text{O}_{17}$

Die Tabellen 4.1.1.2-2 bis 4.1.1.2-4 zeigen die in den drei untersuchten Reaktionsgemischen nach unterschiedlicher Reaktionszeit röntgenographisch erfaßbaren Phasen.

Tab. 4.1.1.2-2 Phasenbestand eines lithiumoxidhaltigen Reaktionsgemisches, dotiert mit 0.75 Gew.% TiO_2

Zeit (h)	Temp. (°C)	Li_2O	Röntgenographisch erfaßbare Phasen				
			$\beta\text{-NaAlO}_2$	$\gamma\text{-NaAlO}_2$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Phase}$	$\beta''\text{-Phase}$
24	1000	-	-	+	+	+	+
48	1000	-	-	+	+	+	+
72	1000	-	-	+	+	+	+
96	1000	-	-	-	-	+	+

Tab. 4.1.1.2-3 Phasenbestand eines lithiumoxidhaltigen Reaktionsgemisches, dotiert mit 1.00 Gew.% TiO_2

Zeit (h)	Temp. (°C)	Li_2O	Röntgenographisch erfaßbare Phasen				
			$\beta\text{-NaAlO}_2$	$\gamma\text{-NaAlO}_2$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Phase}$	$\beta''\text{-Phase}$
16	1000	-	-	+	+	+	+
24	1000	-	-	+	+	+	+
32	1000	-	-	+	+	+	+
48	1000	-	-	-	-	+	+

Tab. 4.1.1.2-4 Phasenbestand eines lithiumoxidhaltigen Reaktionsgemisches, dotiert mit 2.50 Gew.% TiO_2

Zeit (h)	Temp. (°C)	Li_2O	Röntgenographisch erfaßbare Phasen				
			$\beta\text{-NaAlO}_2$	$\gamma\text{-NaAlO}_2$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Phase}$	$\beta''\text{-Phase}$
1/4	1000	-	-	+	+	+	+
1/2	1000	-	-	+	+	+	+
3/4	1000	-	-	+	+	+	+
1	1000	-	-	+	+	+	+
5/4	1000	-	-	-	+	+	+
2	1000	-	-	-	-	+	+

Die Bildungsgeschwindigkeit von beta-Aluminiumoxid bei 1000°C wird bei einem Tausch von Magnesiumoxid gegen Lithiumoxid durch den Zusatz von Titandioxid in vergleichbarem Ausmaß erhöht.

Das Phänomen der Reaktionsbeschleunigung bei Titanzusatz wurde auch in Reaktionsgemischen beobachtet, die sowohl mit Magnesiumoxid als auch mit Lithiumoxid zur Stabilisierung der β'' -Aluminiumoxidphase versetzt worden waren. Auf die Darstellung der entsprechenden Ergebnisse kann hier verzichtet werden, da sich insgesamt keine Veränderung im Vergleich zu den bereits vorgestellten Systemen ergab.

4.1.1.3. Magnesium- und lithiumoxidfreie Reaktionsgemische

Aus Gründen der Vollständigkeit wurde noch ein Stoffsystem ohne Magnesium- und Lithiumoxidzusatz in Hinblick auf eine Steigerung der Bildungsgeschwindigkeit bei 1000°C durch Titandioxid-dotierung geprüft. Die beiden Ansätze waren so kalkuliert, daß bei vollständiger Umsetzung die gebildete beta-Phase stöchiometrisch im Existenzbereich der β -Aluminiumoxidphase lag. Untersucht wurde ein titanfreies und ein mit 2.50 Gew.% TiO_2 versetztes Gemisch aus NaAlO_2 und Al_2O_3 . Die Proben wurden vier Stunden bei 1000°C getempert. Anschließend waren die in Tabelle 4.1.1.3-1 zusammengestellten Phasen röntgenographisch erfaßbar.

Tab. 4.1.1.3-1 Phasenbestand in lithium- und magnesiumoxid-freien Reaktionsmischungen

Eduktzusammensetzung, angegeben in einer beta-Aluminiumoxid- Stöchiometrie	Röntgenographisch erfaßbare Phasen				
	β - NaAlO_2	γ - NaAlO_2	α - Al_2O_3	β -Phase	β' -Phase
$\text{Na}_{1.214}\text{Al}_{10.928}\text{O}_{17}$	+	-	+	-	-
$\text{Na}_{1.188}\text{Al}_{10.688}\text{Ti}_{1.187}\text{O}_{17}$	-	-	+	-	+

Die Bildung von beta-Aluminiumoxid ist auch in Abwesenheit von Magnesium- und Lithiumoxid bei Zusatz von Titandioxid im Vergleich zu dem titanfreien Ansatz deutlich beschleunigt. Allerdings verläuft die Reaktion nicht mehr so rasch wie in den magnesium- und lithiumoxidhaltigen Gemischen, wo die Umsetzung zu beta-Aluminiumoxid bei vergleichbaren Titandioxidgehalt bereits nach etwa zwei Stunden abgeschlossen ist. Auffallend ist ferner, daß in Gegenwart von Titandioxid die Ausgangskomponente NaAlO_2 offenbar sehr rasch abgebaut wird, wobei zunächst die natriumoxidreichere β' -Phase entsteht. Das gewünschte natriumoxidarme Endprodukt bildet sich offensichtlich später aus dem restlichen α - Al_2O_3 und der β' -Phase.

4.1.1.4. Variation der Ausgangsverbindungen

In einigen Experimenten wurden noch die eingesetzten Ausgangsverbindungen stofflich variiert. Das üblicherweise im Rahmen dieser Arbeit verwendete β - NaAlO_2 wurde in einem lithiumoxidhaltigen und mit 2.50 Gew.% Titandioxid versetzten Reaktionsgemisch durch Na_2CO_3 und α - Al_2O_3 ersetzt. Nach zweistündiger Temperung bei 1000°C ergab die Phasenanalyse des Reaktionsproduktes (Tabelle 4.1.1.4-1), daß die Bildung von beta-Aluminiumoxid bei Verwendung von Na_2CO_3 statt β - NaAlO_2 deutlich langsamer abläuft. Die Bildungsgeschwindigkeit war allerdings im Vergleich mit dem titanfreien Reaktionsgemisch nach wie vor stark erhöht (siehe Tabelle 4.1.1.2-4).

Tab. 4.1.1.4-1 Phasenbestand in mit 2.50 Gew.% TiO_2 dotierten Reaktionsmischungen mit einer formal in der beta-Aluminiumoxidstöchiometrie $\text{Na}_{1.689}\text{Li}_{0.275}\text{Al}_{10.427}\text{Ti}_{0.189}\text{O}_{17}$ angegebenen Eduktzusammensetzung; 2 h Reaktionszeit bei 1000°C

Natriumoxid-lieferndes Edukt	Röntgenographisch erfaßbare Phasen			
	γ - NaAlO_2	α - Al_2O_3	β -Phase	β'' -Phase
Na_2CO_3	+	+	+	+
β - NaAlO_2	-	-	+	+

Das eingesetzte Na_2CO_3 reagiert mit α - Al_2O_3 offenbar zunächst zu dem natriumoxidreichen Zwischenprodukt γ - NaAlO_2 , bevor dieses γ - NaAlO_2 zu dem vergleichsweise natriumoxidarmen Endprodukt beta-Aluminiumoxid umgesetzt wird.

In einem anderen Versuch wurden die einem lithiumoxidhaltigen Reaktionsgemisch zugesetzten 2.50 Gew.% TiO_2 in Form von β -Aluminiumtitanat zugegeben.

Die Ausgangskomponente β -Aluminiumtitanat wurde aus α - Al_2O_3 (A 16 SG) und Titandioxid (Merck Nr. 808) hergestellt. Die

Oxide wurden mit einem Druck von 750 MPa gepreßt und dann achtundvierzig Stunden bei 1420°C in einem Platintiegel geglüht. Im Reaktionsprodukt waren röntgenographisch noch Spuren von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nachweisbar, die aber für die weitere Untersuchung keine Rolle spielten.

Nach vierstündiger Temperung des aluminiumtitanathaltigen Ansatzes bei 1000°C ergab die röntgenographische Phasenanalyse (Tabelle 4.1.1.4-2), daß die Bildung von beta-Aluminiumoxid in Gegenwart von β -Aluminiumtitanat statt Titandioxid nicht mehr so rasch abläuft.

Tab. 4.1.1.4-2 Phasenbestand in mit 2.50 Gew.% TiO_2 dotierten Reaktionsmischungen mit einer formal in der beta-Aluminiumoxidstöchiometrie $\text{Na}_{1.689}\text{Al}_{10.427}\text{Li}_{0.275}\text{Ti}_{0.189}\text{O}_{17}$ angegebenen Eduktzusammensetzung; 4 h Reaktionszeit bei 1000°C

Titanlieferndes Edukt	Röntgenographisch erfaßbare Phasen			
	$\gamma\text{-NaAlO}_2$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	β -Phase	β'' -Phase
$\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$	-	+	+	+
TiO_2	-	-	+	+

Zusammenfassend betrachtet zeigte die qualitative Phasenanalyse titandioxidhaltiger Reaktionsgemische, daß bei 1000°C eine zum Teil deutliche Erhöhung der Bildungsgeschwindigkeit von beta-Aluminiumoxid zu beobachten ist. Die Umsetzung der Edukte beschleunigt sich dabei zunehmend mit wachsender Tidendotierung.

Zur Erzielung einer möglichst hohen Umsetzungsgeschwindigkeit ist die Gegenwart von Lithium- und/oder Magnesiumoxid erforderlich, wobei beide Verbindungen zur Stabilisierung der β'' -Phase eingesetzt werden. Ferner sind als Ausgangsstoffe $\beta\text{-NaAlO}_2$ als natriumoxidliefernde Komponente und frei ver-

fügbares Titandioxid notwendig. Die Verwendung von β - NaAlO_2 als Edukt ist insofern sinnvoll, als bei Einsatz von Na_2CO_3 zunächst β - NaAlO_2 als Zwischenstufe gebildet wird.

Es wurde weiterhin festgestellt, daß die üblicherweise bei 448°C reversibel verlaufende Umwandlung der Hochtemperaturphase γ - NaAlO_2 in die bei Raumtemperatur stabile Modifikation β - NaAlO_2 in Gegenwart von Titandioxid oder Magnesiumoxid gehemmt wird. Die Phase γ - NaAlO_2 ist dann bei Raumtemperatur stabil und röntgenographisch eindeutig charakterisierbar (siehe auch Kap. 8).

Zur Ableitung von Geschwindigkeitsbeziehungen wurde die Phasenzusammensetzung einiger Reaktionsgemische in Abhängigkeit von der Reaktionszeit mit der Zählrohr-Röntgendiffraktometrie quantitativ untersucht. Die bei diesen Experimenten angewandte Methodik und die dabei erzielten Ergebnisse werden im folgenden Kapitel 4.1.2 abgehandelt.

4.1.2. Kinetik der Bildung von beta-Aluminiumoxid bei 1000°C und Zusatz von Titandioxid

4.1.2.1. Allgemeines zur quantitativen röntgenographischen Phasenanalyse

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten einer chemischen Reaktion ist es erforderlich, im Reaktionsgemisch die Änderung der Konzentration von Edukten oder Produkten in Abhängigkeit von der Zeit zu kennen. Der Anteil einer Verbindung in einem Feststoffgemisch läßt sich mit gewissen Einschränkungen durch eine röntgenographische Analyse bestimmen, wobei die Intensität von Interferenzen einzelner Komponenten dem jeweiligen Mengenanteil proportional ist.

Bei Analysen unter Anwendung von Röntgenbeugungsuntersuchungen ist die Nachweisbarkeit der Phasen unter anderem abhängig von den vorhandenen Atomarten, vom Gittertypus der Verbindungen und besonders vom Kristallisationsgrad. Schlecht kristallisierte oder hochdisperse Substanzen sind für die quantitative Mengenanalyse wenig geeignet. Hierin ist auch die Problematik kinetischer Experimente zu sehen, die auf der Konzentrationsbestimmung der Reaktionspartner durch Röntgenbeugung beruhen. Während einer Festkörperreaktion sind nämlich häufig schlecht kristallisierte Bereiche mit hoher Fehlordnung anzutreffen. Trotzdem erschien es lohnend, den Einfluß von Titandioxid auf die Kinetik der beta-Aluminiumoxidbildung mit der Zählrohrdiffraktometrie und einer quantitativen Auswertung der dabei erhaltenen Beugungsdiagramme zu untersuchen.

Zur Durchführung der quantitativen Gemischanalyse wurde die Methode des inneren Standards (84) verwendet. Dem zu analysierenden Gemenge wird dabei ein konstantes Volumen einer Standardprobe zugefügt, und das Intensitätsverhältnis ausgewählter Interferenzen von Standard und Probe ermittelt (85). Der Vorteil dieser Vorgehensweise liegt darin, daß die Analyse unabhängig von anderen Gemischkomponenten durch-

geführt werden kann. Für den gesuchten Volumenanteil v_p der Probe P im Gemisch gilt die Beziehung $v_p = c \cdot I_p / I_{St.}$ ($c = \text{const.}$), deren mathematische Herleitung in der Literatur nachvollzogen werden kann (86). Da c konstant ist, ist es möglich, eine lineare Beziehung zwischen dem Volumenanteil v_p der Probe P und dem Intensitätsverhältnis $I_p / I_{St.}$ herzuleiten.

Um die Phasenzusammensetzung eines Stoffgemenges quantitativ röntgenographisch bestimmen zu können, ist es erforderlich, Eichkurven durch Vermessen von Präparaten mit bekannter Zusammensetzung aufzunehmen.

4.1.2.2. Bestimmung der zur Phasenanalyse verwendeten Eichgeraden

In den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Reaktionsgemischen waren als röntgenographisch erfaßbare Phasen prinzipiell $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-}$ oder $\gamma\text{-NaAlO}_2$, $\beta\text{-}$ und $\beta'\text{-Aluminiumoxid}$ sowie MgO und/oder Li_2O zu erwarten. Bei der Herstellung der Eichmischungen blieben Li_2O und MgO wegen ihrer geringen Konzentration in den Ansätzen unberücksichtigt.

Die Eichpräparate wurden in veränderlichen Gewichtsanteilen aus $\beta\text{-NaAlO}_2$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und einer bei 1650°C gebrannten $\beta\text{-Aluminiumoxidkomponente}$ zusammengemischt, wobei diese Anteile sowohl von der $\beta\text{-Phase}$ als auch von der $\beta'\text{-Phase}$ enthielt. Als Eichsubstanz wurde Silicium in Halbleiterqualität (Wacker-Chemie) verwendet. Die Komponenten wurden auf einer Analysenwaage eingewogen und anschließend im Borcarbidmörser sorgfältigst miteinander verrieben. Die genaue Zusammensetzung der Eichgemische wird in Tabelle 4.1.2.2-1 gezeigt.

Tab. 4.1.2.2-1 Zusammensetzung der Eichpräparate für die quantitative röntgenographisch Phasenanalyse

Eichpräparat Nr.	Zusammensetzung (mg)			
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-NaAlO}_2$	$\beta/\beta''\text{-Phasen}$	Silicium
1	550	150	300	100
2	470	130	400	100
3	390	110	500	100
4	310	90	600	100
5	230	70	700	100
6	155	45	800	100

In der quantitativen Mengenanalyse müssen nicht alle Interferenzen vermessen werden. Es genügt in der Regel meist, eine oder zwei Linien mit hoher Intensität zu vermessen, um auch geringe Anteile nachweisen zu können. Wichtig ist, daß sich die Linien nicht beeinflussen und nicht zu weit voneinander entfernt liegen.

Zur Erstellung der Eichgeraden wie auch bei der späteren Analyse der Reaktionsgemische wurde die Interferenz von α -Aluminiumoxid bei $2\theta = 35.12^\circ$ ($hkl = 104$; $I/I_1 = 90$) und von Silicium bei $2\theta = 28.44^\circ$ ($hkl = 111$; $I/I_1 = 100$) herangezogen. Von den beta-Aluminiumoxidphasen wurde ein Peak ausgewählt, in dem die Interferenzen der β -Phase bei $2\theta = 35.80^\circ$ ($hkl = 114$; $I/I_1 = 65$) und der β'' -Phase bei $2\theta = 35.76^\circ$ ($hkl = 116$; $I/I_1 = 65$) zusammenfallen. Damit gelingt es, beide Phasen gleichzeitig zu erfassen. Auf die Bestimmung des Anteils von NaAlO_2 im Gemenge wurde verzichtet, weil diese Phase in den Synthesegemischen nur schwache und breite Reflexe liefert.

Die Intensität der Interferenzen wurde aus den Peakflächen planimetrisch bestimmt. Die Meßwerte der Eichgemische sind zusammen mit den Volumenanteilen v_{α} von α - Al_2O_3 und v_{beta} von beta-Aluminiumoxid in Tabelle 4.1.2.2-2 aufgeführt.

Tab. 4.1.2.2-2 Intensitäten der Röntgenreflexe und die entsprechenden Volumenanteile in den Eichmischungen

Eichpräparat Nr.	Röntgenintensitäten			Volumenanteile	
	Silicium	α - Al_2O_3	beta-Ph.	v_{α}	v_{beta}
1	653	1078	236	0.4850	0.3233
2	649	885	285	0.4097	0.4260
3	650	715	326	0.3362	0.5264
4	668	621	424	0.2642	0.6246
5	664	479	483	0.1938	0.7207
6	658	277	537	0.1294	0.8162

Die Silicium-Eichpeaks sind in den sechs verschiedenen Eichmischungen mit einem Mittelwert von 657 Flächeneinheiten und einer Standardabweichung von $\pm 1.08\%$ hinreichend gut reproduzierbar.

Trägt man nun das Verhältnis der Röntgenintensitäten I_p/I_{Si} gegen den zugehörigen Volumenanteil v_p auf, erhält man in der Regel eine Gerade. Die beiden in Abbildung 4.1.2.2-1 neben den Meßpunkten eingezeichneten Eichgeraden wurden aus den in Tabelle 4.1.2.2-1 aufgelisteten Daten durch Berechnung der linearen Regression ermittelt. Hierbei wurden als Korrelationsfaktoren für das System v_{α} vs. I_{α}/I_{Si} ein R^2 -Wert von 0.998 und für das System v_{beta} vs. $I_{\text{beta}}/I_{\text{Si}}$ ein R^2 -Wert von 0.997 bestimmt.

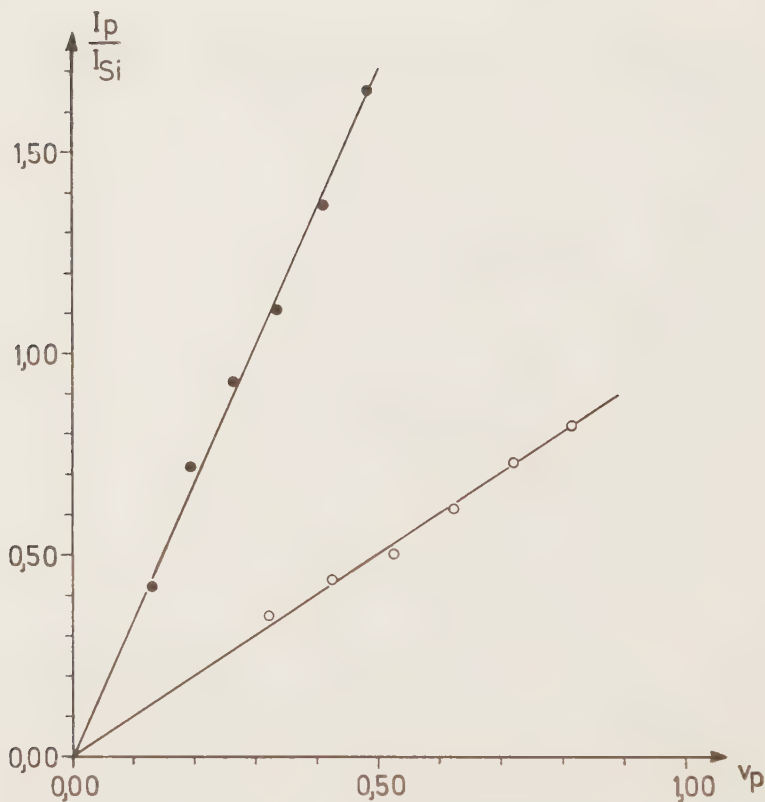


Abb. 4.1.2.2-1 Eichkurven zur quantitativen Bestimmung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und beta-Aluminiumoxid

● : Meßpunkte für α -Aluminiumoxid

○ : Meßpunkte für beta-Aluminiumoxid

Nach Aufstellung der Eichgeraden war es möglich, die Synthesemischungen mit den unbekannten Anteilen von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und von beta-Aluminiumoxid zu untersuchen. Aus dem Intensitätsverhältnis der Interferenzen der zu erfassenden Komponente und der Eichsubstanz Silicium konnte unter Verwendung der entsprechenden Eichgerade der gesuchte Volumenanteil bestimmt und daraus der Massenanteil berechnet werden.

4.1.2.3. Der Einfluß von Titandioxid auf die Kinetik der beta-Aluminiumoxidbildung

Das Untersuchungsmaterial für die kinetischen Versuche wurde aus Proben gewonnen, die für die bereits in Kapitel 4.1.1 beschriebene, qualitative Phasenanalyse von Reaktionsmischungen hergestellt oder neu auf eine dort beschriebene Weise präpariert worden waren. Die Proben wurden unterschiedlich lange bei 1000°C getempert und für die anschließende röntgenographische Untersuchung analog zu den Eichpräparaten vorbereitet. 1000 mg Probensubstanz wurden dann dementsprechend 100 mg Eichsilicium zugesetzt. Die Proben wurden mit der Zählrohr-Röntgendiffraktometrie vermessen. Zur Bestimmung der Massenanteile von α -Al₂O₃ und beta-Aluminiumoxid wurden die gleichen Interferenzen wie zur Aufstellung der Eichkurven verwendet (siehe Kapitel 4.1.2.2).

Es wurden fünf Reaktionsgemische mit Zusätzen von 0.00 bis 2.50 Gew.% Titandioxid untersucht. Die molare Zusammensetzung der Ausgangsprodukte in den einzelnen Synthesegemischen ist in Abhängigkeit vom Titandioxidgehalt in Tabelle 4.1.2.3-1 zusammengestellt. In der nachfolgenden Tabelle 4.1.2.3-2 wird die aus der Einwaage der Edukte errechnete Stöchiometrie des Reaktionsproduktes beta-Aluminiumoxid in Relation zum Titandioxidzusatz gezeigt.

Tab. 4.1.2.3-1 Molare Anteile der Ausgangskomponenten in den Synthesegemischen

TiO ₂ -Gehalt (Gew.%)	Zusammensetzung der Reaktionsmischung (mol)				
	B-NaAlO ₂	α -Al ₂ O ₃	MgO	Li ₂ O	TiO ₂
0.00	1.553	4.532	0.298	-	-
0.75	1.543	4.502	0.296	-	0.0565
1.00	1.539	4.492	0.296	-	0.0754
2.50	1.517	4.432	0.292	-	0.189
2.50	1.689	4.369	-	0.275	0.189

Tab. 4.1.2.3-2 Berechnete Zusammensetzung des Reaktionsproduktes

TiO ₂ -Gehalt (Gew.%)	Aus der Eduktzusammensetzung formal ableitbare Stöchiometrie der beta-Aluminiumoxidphasen				
0.00	Na _{1.553}	Al _{10.617}	Mg _{0.298}		O ₁₇
0.75	Na _{1.543}	Al _{10.546}	Mg _{0.296}	Ti _{0.0565}	O ₁₇
1.00	Na _{1.539}	Al _{10.523}	Mg _{0.296}	Ti _{0.0754}	O ₁₇
2.50	Na _{1.517}	Al _{10.381}	Mg _{0.292}	Ti _{0.189}	O ₁₇
2.50	Na _{1.689}	Al _{10.427}	Li _{0.275}	Ti _{0.189}	O ₁₇

Die experimentellen Ergebnisse der quantitativen, röntgenographischen Phasenanalysen sind für die einzelnen Stoffsysteme zunächst tabellarisch aufgeführt. Der Temperaturzeit sind dabei der aus den Röntgenintensitäten ermittelte Volumenanteil v_p und der daraus errechnete Massenanteil m_p der Komponente P gegenübergestellt. Es wurden die Gemischanteile von α -Al₂O₃ und beta-Aluminiumoxid bestimmt.

Um Aufschluß über mögliche Geschwindigkeitsbeziehungen zu bekommen, wurden die röntgenographisch erfaßbaren Massenanteile von α -Al₂O₃ und beta-Aluminiumoxid gegen die jeweilige Reaktionszeit graphisch aufgetragen. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse werden für die einzelnen Stoffsysteme in je einer Abbildung vorgestellt, wobei synchron zur Bildung von beta-Aluminiumoxid der Abbau von α -Al₂O₃ gezeigt wird.

Als erstes Synthesegemisch soll nun der titandioxidfreie Ansatz diskutiert werden, der zur Stabilisierung der β'' -Phase mit Magnesiumoxid versetzt worden war. Die quantitative Phasenbestimmung erbrachte die in Tabelle 4.1.2.3-3 zusammengestellten Ergebnisse.

Tab. 4.1.2.3-3 Resultate der Phasenanalysen in einem titandioxidfreien, magnesiumoxidhaltigen Synthesegemisch

Reaktionszeit t(h)	0	48	52	66	70	74	90
Volumenanteil $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, v_α	.685	.272	.259	.208	.196	.179	.126
Massenanteil $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, m_α	.768	.317	.302	.247	.233	.215	.154
Volumenanteil beta-Phasen, v_{beta}	-	.494	.521	.605	.639	.656	.763
Massenanteil beta-Phasen, m_{beta}	-	.470	.497	.582	.619	.633	.740

In dem geprüften Zeitintervall von 48 bis 90 Stunden findet man in Relation zur Reaktionszeit eine lineare Abnahme der relativen Massenanteile von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und eine lineare Zunahme der relativen Massenanteile von beta-Aluminiumoxid (siehe Abbildung 4.1.2.3-1)

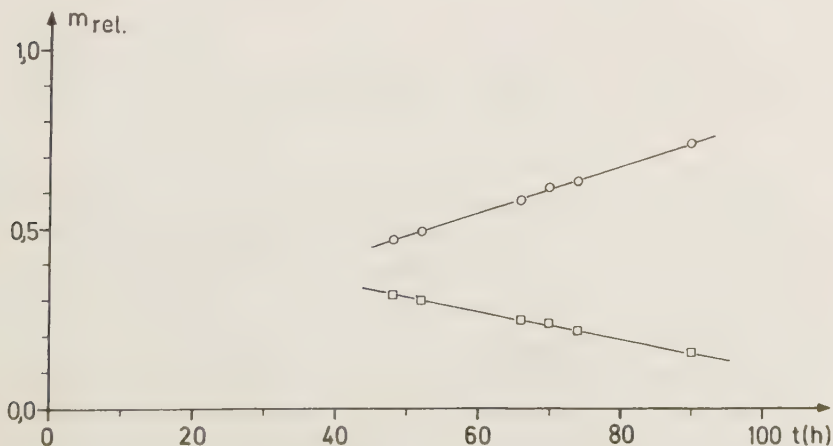


Abb. 4.1.2.3-1 Änderung der Massenanteile m_α (□) und m_{beta} (○) in Relation zur Reaktionszeit in einem titanfreien, magnesiumoxidhaltigen Synthesegemisch

Der röntgenographisch erfaßbare Massenanteil ist jeweils direkt proportional zur Reaktionszeit. Deshalb kann eine Geschwindigkeitskonstante direkt aus der Steigung der entsprechenden Regressionsgeraden berechnet werden. Bezogen auf 1 kg Reaktionsmischung ergibt sich somit in dem titanfreien und magnesiumoxidhaltigen Ansatz

a) für die Bildung von beta-Aluminiumoxid eine Geschwindigkeitskonstante

$$k_{\text{beta}} = 0.00641 \text{ kg h}^{-1} \text{ oder } 0.0106 \text{ mol h}^{-1} \quad (R^2 = 0.999)$$

b) und für den Abbau von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ eine Geschwindigkeitskonstante

$$k_{\alpha} = -0.00388 \text{ kg h}^{-1} \text{ oder } -0.0381 \text{ mol h}^{-1} \quad (R^2 = 0.999)$$

Das nächste bearbeitete Synthesegemisch war mit 0.75 Gew.% Titandioxid dotiert. Es enthielt zur Stabilisierung der β'' -Phase wiederum Magnesiumoxid. Die Mengenänderung einzelner Komponenten während der Umsetzung wurde in dem Zeitraum von 44h bis 85h quantitativ verfolgt. Die Phasenanalyse der Proben ergab bezüglich der röntgenographisch nachweisbaren Anteile von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und beta-Aluminiumoxid die in Tabelle 4.1.2.3-4 zusammengestellten Ergebnisse.

Tab. 4.1.2.3-4 Resultate der Phasenanalysen in einem MgO-haltigen Synthesegemisch, dotiert mit 0.75 Gew.% Titandioxid

Reaktionszeit t(h)	0	44	52	63	69	72	76	85
Volumenanteil $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, v_{α}	.680	.342	.304	.251	.219	.195	.145	.065
Massenanteil $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, m_{α}	.763	.393	.352	.294	.257	.230	.177	.087
Volumenanteil beta-Phasen, v_{beta}	-	.347	.409	.539	.600	.618	.747	.858
Massenanteil beta-Phasen, m_{beta}	-	.323	.385	.514	.579	.597	.721	.841

In dem untersuchten Zeitintervall tritt in dem mit 0.75 Gew.% Titandioxid dotierten Synthesegemisch eine wesentliche Veränderung im Vergleich zu der titanfreien Mischung auf, wo eine lineare Abhängigkeit zwischen den Massenanteilen und der Reaktionszeit beobachtet wurde. Trägt man die Anteile von α -Al₂O₃ und beta-Aluminiumoxid gegen die Reaktionszeit auf, so findet man einen vergleichsweise selten auftretenden Kurvenverlauf (Abbildung 4.1.2.3-2). Es handelt sich hierbei offensichtlich um eine sich selbst beschleunigende Reaktion, die auch unter dem Stichwort Autokatalyse bekannt ist.

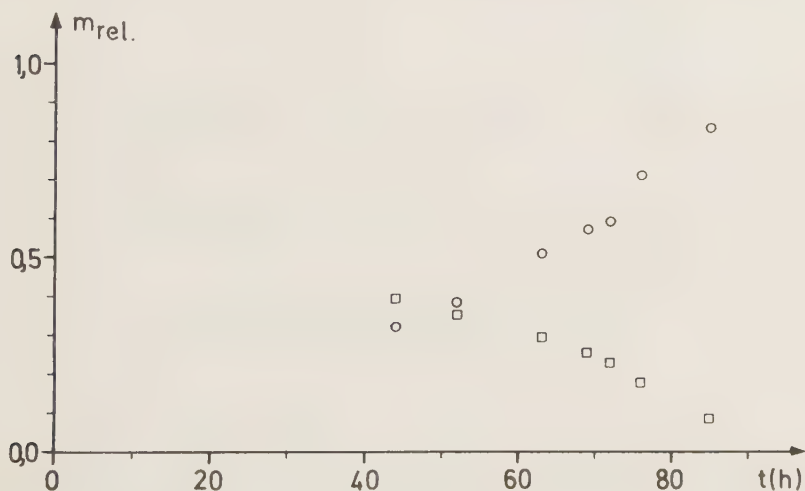


Abb. 4.1.2.3-2 Änderung der Massenanteile m_{α} (□) und m_{β} (○) in Relation zur Reaktionszeit in einem magnesiumoxidhaltigen Synthesegemisch, dotiert mit 0.75 Gew.% Titandioxid

Der Zusammenhang zwischen dem röntgenographisch erfaßbaren beta-Aluminiumoxid m_{β} und der Reaktionszeit läßt sich am besten durch eine Funktion des allgemeinen Typs $y = a \cdot e^{bx}$ beschreiben. Es ist allerdings zu beachten, daß der Reaktionsverlauf durch diese Funktion nicht mehr richtig charakterisiert wird, wenn der Umsatz nahe 100% liegt. Für den vor-

liegenden Fall gilt nun Gleichung 4.1.2.3-1.

$$\text{Gl. 4.1.2.3-1} \quad m_{\text{beta}} = \exp.k_1 \cdot e^{k_2 \cdot t}$$

Mit den im Experiment gewonnenen Wertepaaren t , m_{beta} können die exponentielle Regression berechnet, sowie der Konstanten-term k_1 und der Koeffizient k_2 der Regressionsgleichung bestimmt werden. Für die Bildungskonstanten von beta-Aluminiumoxid ergeben sich in dem mit 0.75 Gew.% Titandioxid dotierten Synthesegemisch die Werte:

$$k_1 = 0.1134$$

$$k_2 = 0.0237$$

Der Korrelationsfaktor beträgt 0.996. Zur Überprüfung von Gl. 4.1.2.3-1 sind in Tabelle 4.1.2.3-5 der mit ihr berechnete Anteil m_{beta} und der experimentell beobachtete Anteil m_{beta} der jeweiligen Reaktionszeit gegenübergestellt.

Tab. 4.1.2.3-5 Berechneter und beobachteter Massenanteil von beta-Aluminiumoxid in Relation zur Reaktionszeit

t (h)	$m_{\text{beo.}}$	$m_{\text{ber.}}$
44	0.3226	0.3217
52	0.3854	0.3889
63	0.5142	0.5047
69	0.5791	0.5819
72	0.5973	0.6247
76	0.7208	0.6869
95	0.8410	0.8502

Die zufriedenstellende Übereinstimmung der mit Gl. 4.1.2.3-1 kalkulierten Werte mit den experimentellen Werten zeigt auch die graphische Darstellung in Abbildung 4.1.2.3-3.

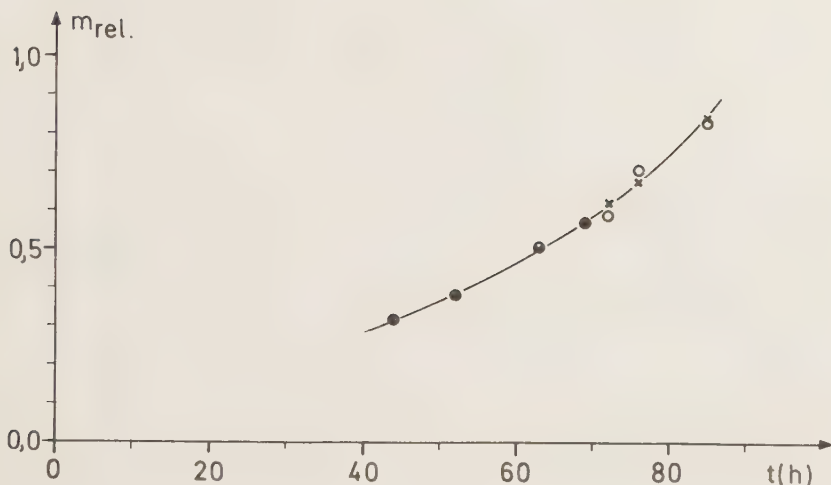


Abb. 4.1.2.3-3 Änderung des beobachteten (O) und des berechneten (x) Massenanteils von beta-Aluminium-oxid in Relation zur Reaktionszeit in einem magnesiumoxidhaltigen Synthesegemisch, dotiert mit 0.75 Gew.% Titandioxid

Die nächste untersuchte Reaktionsmischung war mit 1.00 Gew.% Titandioxid dotiert. Sie war zur Stabilisierung der β'' -Aluminiumoxidphase mit Magnesiumoxid versetzt. Die Änderung der Anteile einzelner Komponenten im Verlauf der Umsetzung wurde in dem Zeitraum von 15h bis 33h quantitativ verfolgt. Die Phasenanalyse der Proben ergab bezüglich der röntgenographisch nachweisbaren Anteile von α - Al_2O_3 und beta-Aluminium-oxid die in Tabelle 4.1.2.3-6 aufgeführten Ergebnisse.

Tab. 4.1.2.3-6 Resultate der Phasenanalysen in einem MgO-haltigen Synthesegemisch, dotiert mit 1.00 Gew.% Titandioxid

Reaktionszeit t(h)	0	15	17	20	24	27	29	33
Volumenanteil $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, v_α	.678	.337	.315	.272	.244	.148	.102	.035
Massenanteil $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, m_α	.761	.389	.363	.316	.286	.178	.126	.052
Volumenanteil beta-Phasen, v_{beta}	-	.200	.239	.304	.401	.659	.764	.940
Massenanteil beta-Phasen, m_{beta}	-	.173	.214	.278	.376	.639	.746	.924

In dem geprüften Reaktionsabschnitt findet man ebenfalls keine lineare Abhängigkeit zwischen der Reaktionszeit und den Anteilen von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und beta-Aluminiumoxid, wie sie zuerst in dem titanfreien Ansatz beobachtet werden konnte. Das hier betrachtete System zeigt vielmehr eine große Verwandtschaft zu dem vorgehend diskutierten, mit 0.75 Gew.% Titandioxid dotierten Reaktionsgemisch. Es liegt wiederum eine sich selbst beschleunigende Reaktion vor (Abbildung 4.1.2.3-4).

Der Zusammenhang zwischen der Reaktionszeit und dem röntgenographisch erfaßbaren beta-Aluminiumoxidanteil m_{beta} läßt sich auch in diesem Fall mit Gleichung 4.1.2.3-1 zufriedenstellend beschreiben.

$$\text{Gl. 4.1.2.3-1} \quad m_{\text{beta}} = \exp.k_1 \cdot e^{k_2 \cdot t}$$

Der Konstantenterm k_1 und der Koeffizient k_2 der Exponentialgleichung Gl. 4.1.2.3-1 können aus den experimentellen

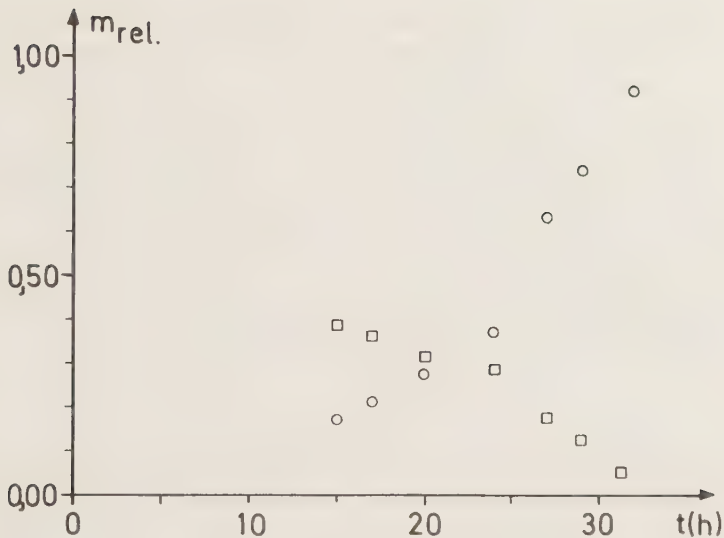


Abb. 4.1.2.3-4 Änderung der Massenanteile m_α (□) und m_{beta} (○) in Relation zur Reaktionszeit in einem magnesiumoxidhaltigen Synthesegemisch, dotiert mit 1.00 Gew.% Titandioxid

Werten t und m_{beta} durch Berechnung der exponentiellen Regression bestimmt werden. Für die Bildungskonstanten von beta-Aluminiumoxid erhält man in dem mit 1.00 Gew.% Titandioxid dotierten Synthesegemisch die folgenden Zahlenwerte:

$$k_1 = 0.0368$$

$$k_2 = 0.1019$$

Der Korrelationsfaktor beträgt 0.994. Zur Kontrolle wurden die Massenanteile m_{beta} mit Gl. 4.1.2.3-1 berechnet. Die hierbei erhaltenen Daten sind mit dem experimentell beobachteten Anteil m_{beta} und der jeweiligen Reaktionszeit t in Tabelle 4.1.2.3-7 zusammengestellt.

Tab. 4.1.2.3-7 Berechneter und beobachteter Massenanteil von beta-Aluminiumoxid in Relation zur Reaktionszeit

t (h)	$m_{\text{beo.}}$	$m_{\text{ber.}}$
15	0.1725	0.1702
17	0.2136	0.2087
20	0.2783	0.2834
24	0.3759	0.4262
27	0.6390	0.5787
29	0.7458	0.7097
33	0.9243	0.9637

Bezüglich des Massenanteils von beta-Aluminiumoxid ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung der mit Gleichung 4.1.2.3-1 kalkulierten Daten und der experimentellen Werte. Dies macht auch die graphische Darstellung in Abbildung 4.1.2.3-5 deutlich.

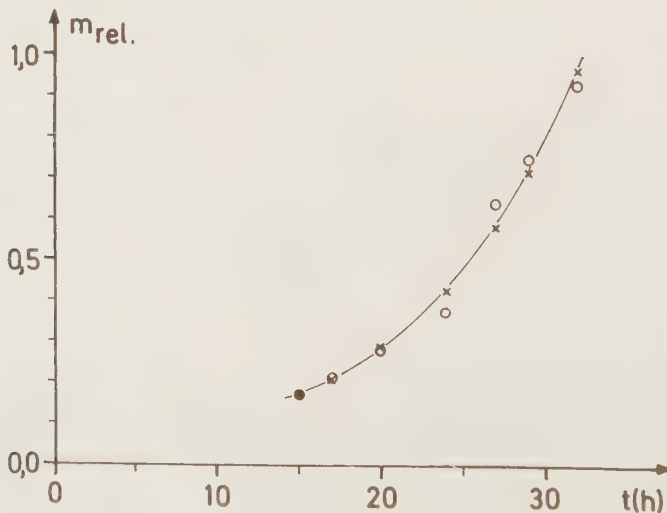


Abb. 4.1.2.3-5 Änderung des beobachteten (O) und des berechneten (x) Massenanteils m_{beta} in Relation zur Reaktionszeit in einem MgO-haltigen Synthesegemisch, dotiert mit 1.00 Gew.% Titandioxid

Das letzte, geprüfte Synthesegemisch, das Magnesiumoxid zur Stabilisierung der β'' -Phase enthielt, war mit 2.50 Gew.% Titandioxid dotiert. Die Änderung der Mengenanteile einzelner Komponenten wurde im Verlauf der Reaktion über einen Zeitraum von 0 h bis 1.75 h quantitativ verfolgt. Dabei wurden die in Tabelle 4.1.2.3-8 aufgeführten Anteile von α - Al_2O_3 und beta-Aluminiumoxid röntgenographisch bestimmt.

Tab. 4.1.2.3-8 Resultate der Phasenanalysen in einem magnesiumoxidhaltigen Synthesegemisch, dotiert mit 2.50 Gew.% Titandioxid

Reaktionszeit t(h)	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75
Volumenanteil α - Al_2O_3 , v_α	.670	.431	.357	.273	.186	.137	.048	-
Massenanteil α - Al_2O_3 , m_α	.749	.494	.411	.320	.219	.164	.063	-
Volumenanteil beta-Phasen, v_{beta}	-	-	.137	.336	.429	.565	.697	.810
Massenanteil beta-Phasen, m_{beta}	-	-	.105	.309	.405	.544	.673	.796

In dem hier diskutierten Reaktionsgemisch beobachtet man eine lineare Abhängigkeit der röntgenographisch erfaßbaren Massenanteile von α - Al_2O_3 und beta-Aluminiumoxid jeweils von der Reaktionszeit (Abbildung 4.1.2.3-6). In diesem Ansatz findet man also keine sich selbst beschleunigende Reaktion. Diese trat ja in den vorgehend besprochenen Reaktionsmischungen auf, die mit 0.75 und 1.00 Gew.% Titandioxid dotiert worden waren. Die mit 2.50 Gew.% Titandioxid versetzte Reaktionsmischung verhält sich in Hinblick auf das lineare Geschwindigkeitsgesetz vielmehr analog zu dem titanfreien System.

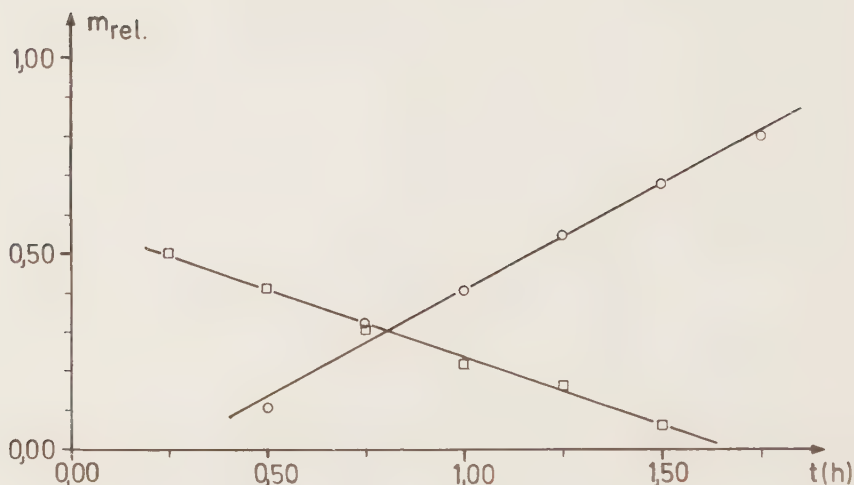


Abb. 4.1.2.3-6 Änderung der Massenanteile m_{α} (□) und m_{β} (○) in Relation zur Reaktionszeit in einem magnesiumoxidhaltigen Synthesegemisch, dotiert mit 2.50 Gew.% Titandioxid

Die Geschwindigkeitskonstanten können direkt aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet werden. Bezogen auf 1kg Reaktionsgemisch ergibt sich dann in dem magnesiumhaltigen und mit 2.50 Gew.% Titandioxid dotierten Ansatz

a) für die Bildung von beta-Aluminiumoxid eine Geschwindigkeitskonstante

$$k_{\beta} = 0.536 \text{ kg h}^{-1} \quad \text{oder} \quad 0.889 \text{ mol h}^{-1} \quad (R^2 = 0.996)$$

b) und für den Abbau von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ eine Geschwindigkeitskonstante

$$k_{\alpha} = -0.342 \text{ kg h}^{-1} \quad \text{oder} \quad -3.354 \text{ mol h}^{-1} \quad (R^2 = 0.998).$$

Die bisher diskutierten vier Synthesegemische enthielten Magnesiumoxid zur Stabilisierung der β'' -Phase. Vor einer Diskussion der Ergebnisse aus den kinetischen Experimenten soll noch ein weiteres Stoffsystem untersucht werden, das mit 2.50 Gew.% Titandioxid versetzt worden war. Hier war

nun das zur Stabilisierung der β'' -Phase verwendete Magnesiumoxid durch Lithiumoxid ersetzt worden. Die Phasenzusammensetzung in dem Reaktionsgemisch wurde alle 15 Minuten in dem Zeitabschnitt von 0 bis 1.25 h bestimmt. Die quantitative, röntgenographische Analyse erbrachte bezüglich der Anteile von α - Al_2O_3 und beta-Aluminiumoxid die in Tabelle 4.1.2.3-9 zusammengestellten Ergebnisse.

Tab. 4.1.2.3-9 Resultate der Phasenanalysen in einem Li_2O -haltigen Synthesegemisch, dotiert mit 2.50 Gew.% Titandioxid

Reaktionszeit t(h)	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25
Volumenanteil α - Al_2O_3 , v_α	.661	.251	.144	.077	.046	-
Massenanteil α - Al_2O_3 , m_α	.739	.295	.179	.107	.073	-
Volumenanteil beta-Phasen, v_{beta}	-	.339	.599	.732	.821	.891
Massenanteil beta-Phasen, m_{beta}	-	.309	.584	.725	.819	.894

In Gegenwart von Lithiumoxid ist eine lineare Korrelation der röntgenographisch erfaßbaren Massenanteile mit der Reaktionszeit nicht möglich (Abbildung 4.1.2.3-7). Die zeitliche Änderung der Mengenanteile kann für den Verbrauch der Ausgangskomponente α - Al_2O_3 mit der Funktion $x = x_0 \cdot e^{-kt}$ und für die Bildung des Produktes beta-Aluminiumoxid mit der Funktion $x = 1 - e^{-kt}$ zufriedenstellend beschrieben werden. Beide Gleichungen werden üblicherweise bei Reaktionen erster Ordnung angewendet. Die Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich dann aus der Steigung der Graphen $-\ln x/x_0$ vs. t für den α -Aluminiumoxidabbau und $\ln 1/1-x$ vs. t für die beta-

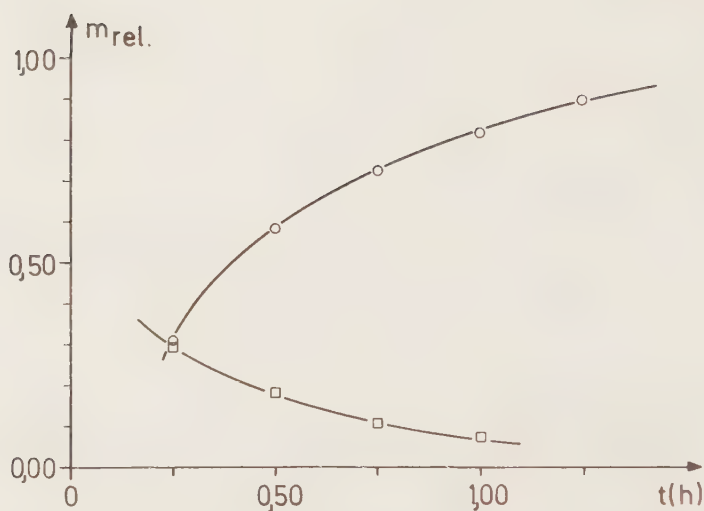


Abb. 4.1.2.3-7 Änderung der Massenanteile m_{α} (□) und m_{β} (○) in Relation zur Reaktionszeit in einem lithiumoxidhaltigen Synthesegemisch, dotiert mit 2.50 Gew.% Titandioxid

Aluminiumoxidbildung. In dem lithiumhaltigen und mit 2.50 Gew.% Titandioxid dotierten Reaktionsgemisch findet man für die Bildung von beta-Aluminiumoxid die Geschwindigkeitskonstante

$$k_{\beta} = 1.833 \text{ h}^{-1} \quad (R^2 = 0.999)$$

und für den Verbrauch von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ die Geschwindigkeitskonstante

$$k_{\alpha} = -1.882 \text{ h}^{-1} \quad (R^2 = -0.998).$$

4.1.3. Zusammenfassung und Diskussion der kinetischen Versuche

Die in den vorausgegangenen Kapiteln 4.1.1 und 4.1.2 dargestellten Experimente erbrachten als wichtigstes Ergebnis, daß die Bildung von beta-Aluminiumoxid aus den oxidischen Edukten α - Al_2O_3 , β - NaAlO_2 sowie Li_2O oder MgO durch den Zusatz von Titandioxid zum Teil wesentlich beschleunigt wird. Zur Verdeutlichung dieses Befundes zeigt Abbildung 4.1.3-1 in einer Übersicht die röntgenographisch erfaßbaren Anteile von beta-Aluminiumoxid in vier Synthesegemischen mit Zusätzen von 0.00 bis 2.50 Gew.% Titandioxid in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Die Reaktionstemperatur betrug jeweils konstant 1000°C .

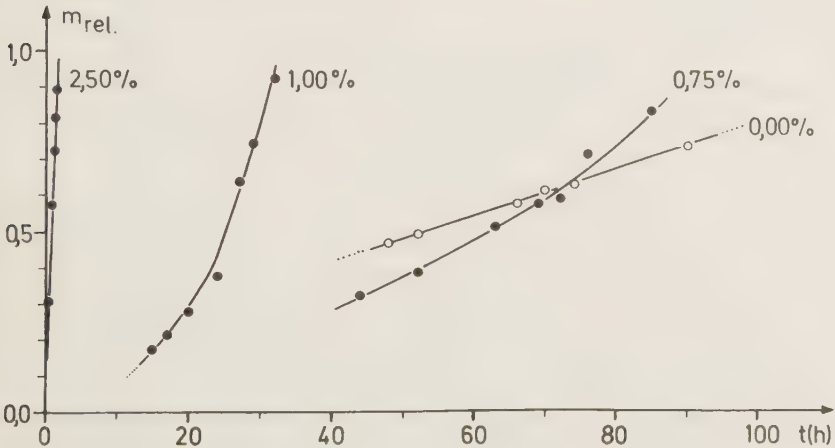


Abb. 4.1.3-1 Massenanteile von beta-Aluminiumoxid in Relation zum Titandioxidgehalt der Reaktionsmischung und zur Reaktionszeit bei einer Temperatur von 1000°C

Die für eine quantitative Bildung von beta-Aluminiumoxid benötigte Reaktionszeit kann aus den vorhandenen, experimentellen Daten extrapoliert werden. Die dabei erhaltenen Werte sind in Tabelle 4.1.3-1 dem Titandioxidgehalt der

Synthesegemische gegenübergestellt.

Tab. 4.1.3-1 Gesamtreaktionszeit in Abhängigkeit vom Titandioxidzusatz

Titandioxid, Gew.%	Reaktionszeit (h)
0.00	130
0.75	94
1.00	33
2.50	2

Der Zusammenhang zwischen der Gesamtreaktionszeit und der Höhe der Titandioxidzugabe kann mit der in Gleichung 4.1.3-1 dargestellten Potenzfunktion zufriedenstellend beschrieben werden.

$$\text{Gl. 4.1.3-1} \quad 1/t = 0.028 x^{3.17}; \quad t = \text{benötigte Reaktionszeit} \\ x = \text{Titandioxidzusatz in Gew.}\%$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird deutlich von der zugesetzten Titandioxidmenge bestimmt. Dies läßt auf einen Reaktionsverlauf schließen, der dem Typus einer homogen katalysierten Reaktion entspricht. Das Titandioxid wirkt während der Festkörperreaktion wie ein Katalysator und beschleunigt die Bildung von beta-Aluminiumoxid. Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß das Titandioxid nicht wie ein klassischer Katalysator zurückgebildet wird, sondern in das Kristallgitter von beta-Aluminiumoxid eingebaut wird (67,81).

Die Frage, ob für eine merkliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit eine Mindestkonzentration von Titandioxid im Synthesegemisch erforderlich ist, kann aus den vorliegenden Daten nicht beantwortet werden.

Die aus dem Ergebnis röntgenographischer Phasenanalysen berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind zweifelsohne mit Fehlern behaftet, da die quantitative, röntgenographische

Erfassung der Phasen im Verlauf der Reaktion nicht möglich war. Die Ursache hierfür sind schlecht kristallisierte Bereiche mit hoher Fehlordnung in der Reaktionszone, die sich einer röntgenographischen Bestimmung entziehen.

Mengenmäßig betrachtet spielt der röntgenamorphe Anteil in den Synthesegemischen eine zum Teil große Rolle. Hierzu zeigt die Graphik in Abbildung 4.1.3-2 die röntgenographisch erfaßbaren Massenanteile von α - Al_2O_3 und beta-Aluminiumoxid in Relation zur Reaktionszeit und die berechnete, röntgenamorphe Komponente. Für diese Darstellung wurde das Synthesegemisch mit den größten amorphen Bestandteilen herausgegriffen.

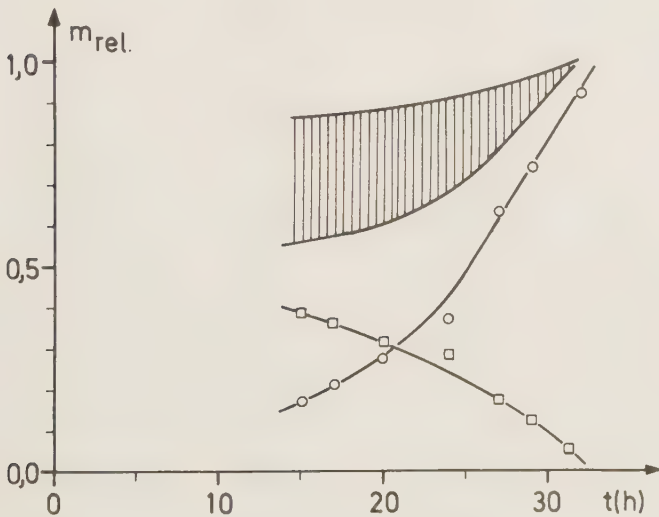


Abb. 4.1.3-2 Massenanteile m_{α} (□), m_{β} (○) und röntgenamorphe Komponente (schraffiert) in einem magnesiumoxidhaltigen, mit 1.00 Gew.% Titandioxid dotierten Synthesegemisch in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Ein Vergleich der Linienbreite von Röntgenreflexen der bei-

den Komponenten α - Al_2O_3 und beta-Aluminiumoxid liefert einen Hinweis darauf, welche der zwei Verbindungen während der Reaktion die größere Fehlordnung aufweist. Hierzu werden in Abbildung 4.1.3-3 Ausschnitte von Photometerkurven der Guinier-Röntgenaufnahmen von Proben aus vier Synthesegemischen mit unterschiedlichem Titandioxidgehalt gezeigt. Die dargestellten Peaks sind mit den Interferenzen identisch, die zur quantitativen Analyse herangezogen worden sind.

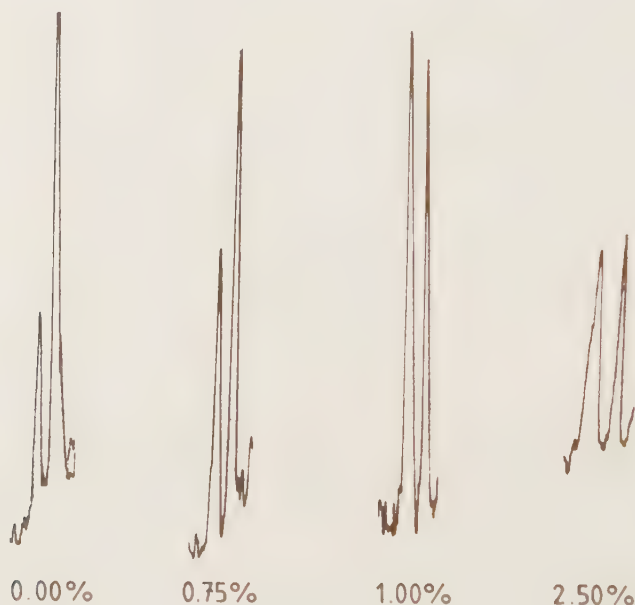


Abb. 4.1.3-3 Linienbreite eines Röntgenreflexes von α - Al_2O_3 ($hkl = 104$; $I/I_1 = 90$), rechts, im Vergleich zur Linienbreite eines Röntgenreflexes von beta-Aluminiumoxid (β -Phase: $hkl = 114$; $I/I_1 = 65$ β'' -Phase: $hkl = 116$; $I/I_1 = 65$), links, in Relation zum Titandioxidgehalt des Synthesegemisches

Die während der Reaktion aus den mit 1.00 und 2.50 Gew.% Titandioxid dotierten Gemischen entnommenen Proben liefern bei der Röntgenuntersuchung eine deutlich verbreiterte, beta-Aluminiumoxid zuzuordnende Interferenz. Dies bedeutet, daß in Gegenwart von Titandioxid das Reaktionsprodukt beta-Aluminiumoxid zunächst vergleichsweise schlecht kristallisiert auftritt. Der röntgenamorphe Anteil sollte somit im wesentlichen aus Komponenten mit einer beta-Aluminiumoxidstöchiometrie bestehen.

Wo das zugesetzte Titandioxid im Reaktionsverlauf eingreift und dadurch die Bildung von beta-Aluminiumoxid beschleunigt, läßt sich auf Grundlage der vorliegenden Informationen nicht schlüssig beantworten. Es können hier nur einige Möglichkeiten diskutiert werden, die eventuell eine Rolle spielen könnten.

K.Hartl (87) und J.D.Hodge (88) untersuchten die Bildung von beta-Aluminiumoxid auf Substraten aus α -Aluminiumoxid, die in Natriumaluminat oder natriumreiches beta-Aluminiumoxid eingebettet worden waren. Beide Autoren konnten zeigen, daß die Reaktionsfront und damit das beta-Aluminiumoxid in das α -Aluminiumoxidsubstrat hineinwächst. J.D.Hodge (88) konnte ferner nachweisen, daß die Bildungsgeschwindigkeit von beta-Aluminiumoxid von der Diffusion der Natrium- und Sauerstoffionen zu der Grenzfläche beta-Aluminiumoxid/ α -Aluminiumoxid bestimmt wird. Bei den üblicherweise hohen Reaktionstemperaturen sind die Natriumionen in beta-Aluminiumoxid um ein vielfaches beweglicher als die Sauerstoffionen. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt deshalb im wesentlichen von der Sauerstoffdiffusion in der aufgewachsenen beta-Aluminiumoxidschicht ab. Es ist nun denkbar, daß in beta-Aluminiumoxid eingebautes Titandioxid die Diffusion der Sauerstoffionen zur Reaktionsfront begünstigt. Diese Annahme wird durch den stark vergrößerten, röntgenamorphen Gemischanteil gestützt, der bei Zusatz von Titandioxid auftritt. Der Zuwachs an röntgenamorphen Material wird hauptsächlich durch schlecht kristallisiertes beta-Aluminiumoxid verur-

sacht. Durch eine hohe Fehlordnung im beta-Aluminiumoxidgitter kann nun die Diffusion von Sauerstoffionen über Fehlstellenmechanismen erleichtert sein.

Glüht man ein Gemisch aus Titandioxid und β - NaAlO_2 bei 1000°C , so findet man im Reaktionsprodukt Hinweise darauf, daß beide Komponenten miteinander reagieren (siehe hierzu auch Kapitel 8). Bei geringer Titandioxidkonzentration wird die Hochtemperaturphase γ - NaAlO_2 stabilisiert und kann bei Raumtemperatur röntgenographisch charakterisiert werden. Stellt man ein $\text{NaAlO}_2 : \text{TiO}_2$ Verhältnis analog zu den beta-Aluminiumoxid-Synthesemischungen mit 2.50 Gew.% Titandioxidzusatz ein, kann man im Produkt γ - NaAlO_2 und das Natriumtrititanat $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nachweisen.

Auf Grund dieser Resultate ist davon auszugehen, daß Titandioxid partiell in das Natriumaluminatgitter eingebaut werden kann. Während dieser Reaktion wird zumindest vorübergehend Natriumoxid aus dem Natriumaluminat verfügbar, wie die Bildung von Natriumtrititanat zeigt. In einem beta-Aluminiumoxid-Synthesegemisch kann das freigesetzte Natriumoxid entweder mit Titandioxid zu Natriumtitanat oder, was wahrscheinlicher ist, mit in großem Überschuß vorliegendem α -Aluminiumoxid zu beta-Aluminiumoxid abreagieren.

Man kann somit sagen, daß in einem Reaktionsgemisch aus α -Aluminiumoxid und β -Natriumaluminat bei Zusatz von Titandioxid die Verfügbarkeit des für die beta-Aluminiumoxidbildung benötigten Natriumoxids verbessert ist, wobei gleichzeitig der Abbau von Natriumaluminat zu den natriumärmeren beta-Aluminiumoxidphasen beschleunigt wird.

Die zur Stabilisierung der β'' -Aluminiumoxidphase zugesetzten Verbindungen Lithium- und Magnesiumoxid haben keinen meßbaren Einfluß auf die aufzuwendende Reaktionszeit. Der Zeitbedarf für die quantitative Bildung von beta-Aluminiumoxid wird nur vom Titandioxidgehalt des Synthesegemisches bestimmt. Der Reaktionsverlauf selbst wird dagegen bei

Verwendung von Lithium- oder Magnesiumoxid etwas unterschiedlich beeinflusst.

Die natriumoxidliefernde Ausgangskomponente γ -NaAlO₂ wird in titandotierten Ansätzen bei Magnesiumzusatz rascher abgebaut als bei Lithiumzusatz. Dieser Zusammenhang wird bei einem Vergleich der Guinieraufnahmen von lithium- oder magnesiumoxidhaltigen Reaktionsgemischen mit identischem Titandioxidgehalt deutlich. Abbildung 4.1.3-4 zeigt hierzu markante Ausschnitte aus den Photometerkurven der entsprechenden Guinierfilme. Die Aufnahmen wurden von mit 0.75 Gew.% Titandioxid dotierten Proben nach einer Reaktionszeit von 48 h und 72 h angefertigt.

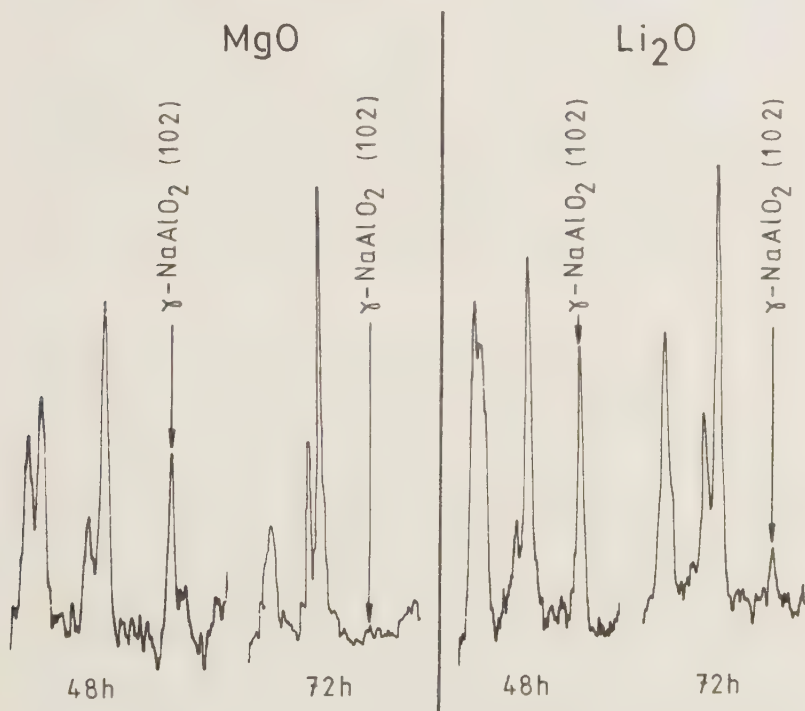


Abb. 4.1.3-4 Ausschnitte aus den Röntgenspektren von MgO- oder Li₂O-haltigen und mit 0.75 Gew.% TiO₂ dotierten Synthesegemischen, aufgenommen nach einer Reaktionszeit von 48h und 72h bei 1000°C

Nach 72-stündiger Temperung bei 1000°C liefert die Probe aus der magnesiumhaltigen Mischung im Gegensatz zu der aus dem lithiumhaltigen Gemisch keine $\gamma\text{-NaAlO}_2$ zuzuordnende Interferenz mehr. Die Gegenwart röntgenamorpher Anteile von einer Komponente mit einer in etwa NaAlO_2 entsprechenden Zusammensetzung kann natürlich nicht ausgeschlossen werden.

Bei Lithiumzusatz kann unabhängig vom Titangehalt der Proben im gesamten Reaktionszeitraum jeweils neben der β'' -Phase auch die β -Phase röntgenographisch erfaßt werden. Bei Magnesiumzusatz liegen die Verhältnisse anders. Hier beobachtet man nur im titanfreien Ansatz während der Umsetzung β'' - und β -Phase gemeinsam. In den mit 0.75 und 1.00 Gew.% Titandioxid dotierten Gemischen findet man zunächst nur die β'' -Phase. Die natriumärmere β -Phase läßt sich frühestens nach Ablauf von 50% der benötigten Gesamtreaktionszeit nachweisen. In der mit 2.50 Gew.% Titandioxid versetzten Mischung ist im gesamten Reaktionsverlauf ausschließlich die β'' -Phase erfaßbar. Es ist somit festzuhalten, daß in Gegenwart von Titandioxid und Magnesiumoxid die Bildung der β'' -Phase stärker begünstigt zu sein scheint.

In den mit 0.75 und 1.00 Gew.% Titandioxid dotierten Synthesegemischen tritt eine Selbstbeschleunigung der Reaktion auf. Dieses Phänomen läßt sich nicht zuverlässig deuten. Es ist nämlich zu berücksichtigen, daß die quantitative Mengenanalyse röntgenographisch durchgeführt wurde. Dabei wurde während der Reaktion ein relativ großer röntgenamorpher Anteil beobachtet. Im Verlauf der Reaktion kann nun durch Kornwachstum und Ausheilung von Fehlstellen vorher röntgenamorphes Material zunehmend röntgenographisch erfaßt werden. Folgt dieser Vorgang einem anderen Zeitgesetz wie die eigentliche Reaktion, so kann durch eine Überlagerung beider Vorgänge ein nicht korrektes Bild bezüglich der Reaktionskinetik entstehen.

Von der stofflichen Seite aus betrachtet wächst zu Beginn der Reaktion in das α -Aluminiumoxidkorn eine beta-Aluminium-

oxidphase hinein, während das Natriumaluminat zu beta-Aluminiumoxid abgebaut wird. Es wäre nun zum Beispiel möglich, daß aus Natriumaluminat gebildetes beta-Aluminiumoxid auf Grund ungünstiger stöchiometrischer Verhältnisse, die auf einem hohen Natrium- und Titangehalt beruhen, sehr instabil ist. Wandelt sich derartiges beta-Aluminiumoxid im weiteren Reaktionsverlauf in natriumärmere beta-Phasen um, so könnte hierdurch neben Natriumaluminat eine zweite Quelle für Natriumoxid auftreten. Durch das dann zusätzliche Natriumoxidangebot könnte die Bildung von beta-Aluminiumoxid zunehmend beschleunigt werden.

Die durch Titandioxiddotierung zum Teil deutlich rascher ablaufende beta-Aluminiumoxidsynthese ist nicht mit der Bildung einer ionenleitenden Keramik bei relativ niedrigen Temperaturen gleichzusetzen. Bei der Reaktionstemperatur von 1000°C wurde keinerlei Sinterung des polykristallinen Materials beobachtet. Auf eine Hochtemperaturbehandlung titandotierter Proben kann somit nicht verzichtet werden. Über die Sintereigenschaften von beta-Aluminiumoxid bei Titandioxidzusatz wird im folgenden Kapitel berichtet.

4.2. Der Einfluß von Titandioxid auf die Sinterereigenschaften von polykristallinem beta-Aluminiumoxid

4.2.1. Zur Bedeutung des Sinterprozesses bei der Herstellung von beta-Aluminiumoxidkeramik

Wichtige Anforderungen, die an eine hochwertige beta-Aluminiumoxidkeramik gestellt werden, sind eine hohe Dichte, gute mechanische Eigenschaften, ein niedriger spezifischer Widerstand, eine lange Lebensdauer bei hohem Natriumionenfluß sowie eine weitgehende Unempfindlichkeit gegen Luftfeuchtigkeit. Diese gewünschten Eigenschaften können unter anderem durch die chemische Zusammensetzung (42), durch die Wahl der Ausgangsstoffe (75) und durch den Herstellungsprozeß der grünen Formkörper beeinflußt werden. Hier werden meist geläufige keramische Arbeitstechniken wie das isostatische Pressen sorgfältig vorbehandelter Oxidgemische (90,91) oder die elektrophoretische Abscheidung von durchgereagtem beta-Aluminiumoxidpulver (92,93,94) angewendet. Die Qualität der Keramik wird schließlich maßgeblich durch den Sinterprozeß bestimmt.

Das Sintern dient im wesentlichen zu einer möglichst weitgehenden Verringerung des Porenvolumens in der Keramik und in diesem speziellen Fall auch zu einer Umwandlung der β -Aluminiumoxidphase in die besser ionenleitende β' -Aluminiumoxidphase. Besonders geeignet hierfür ist grünes Rohmaterial, das homogen verteilte, kleine Poren aufweist und das sich in hoher Güte durch elektrophoretische Abscheidung herstellen läßt (92).

Zeitdauer des Sinterprozesses und die erforderlichen Temperaturen müssen bei beta-Aluminiumoxid, der jeweiligen Zusammensetzung entsprechend, stark variiert werden. Lithiumoxiddotierte beta-Aluminiumoxidkeramik läßt sich im Verlauf von etwa einer Stunde bei 1600°C zufriedenstellend sintern. Eine Enddichte, die nahe der theoretischen Dichte von 3260 kgm^{-3} bis 3270 kgm^{-3} (75,90) liegt, erreicht man

bei lithiumoxidfreien Ansätzen nur unter wesentlich drastischeren Bedingungen. So ist laut Literatur (88) für die Produktion einer Keramik mit sehr hoher Dichte (ca. 99% d. Th.) aus β -Aluminiumoxid ein mindestens zweistündiges Glühen bei 1720°C und aus magnesiumoxiddotierten β'' -Aluminiumoxid (1% bis 2% MgO) ein siebenstündiges Sintern bei 1750°C nötig.

Zur Erklärung der Sintereigenschaften von β -Aluminiumoxid wird angenommen, daß vorübergehend auftretende, flüssige Phasen die Verdichtung wesentlich begünstigen (75). Lokale Inhomogenitäten in der chemischen Zusammensetzung fördern das Entstehen eutektischer Schmelzen, wobei dem Eutektikum $\delta\text{-NaAlO}_2 - \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit dem Schmelzpunkt 1585°C im System $\text{NaAlO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ eine wichtige Rolle zukommt (75, 96). Das vergleichsweise günstige Sinterverhalten lithiumoxidhaltiger β -Aluminiumoxidkeramik wird auf tiefschmelzende binäre und ternäre Eutektika mit den Schmelzpunkten 1320°C und 1370°C zurückgeführt, die im System $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{NaAlO}_2 - \text{LiAlO}_2$ gefunden worden sind (97,98).

Die über längere Zeit aufrechtzuerhaltende, sehr hohe Temperatur $>1700^{\circ}\text{C}$ während der Sinterung von β -Aluminiumoxid ist notwendig, da hier das Eutektikum $\delta\text{-NaAlO}_2 - \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf Grund eines Mangels an überschüssigen NaAlO_2 keine entscheidende Rolle spielen und die Verdichtung nicht fördern kann.

Die zum Sintern von magnesiumoxiddotiertem β -Aluminiumoxid benötigten, drastischen Temperaturbedingungen sind in der Eigenschaft des Magnesiumoxids begründet, die Mobilität der Korngrenzen, speziell in aluminiumoxidhaltigen Systemen, zu erniedrigen (99).

Allgemein gesehen kommt der Sinterzeit eine größere Bedeutung als der Höhe der Temperatur zu, wobei eine längere Sinterzeit zu einer Senkung des elektrischen Widerstandes führt.

In der Praxis gängige Verfahren zur Sinterung von beta-Aluminiumoxid sind vor allem das Zonensintern (82) und das Programmierte Sintern (83,100).

Beim Zonensintern wird das ausgeformte Teil mit einer Geschwindigkeit von ca. 40 bis 50 mm/min in einer natriumoxidreichen Atmosphäre durch eine schmale Heizzone mit einer Temperatur von ca. 1700°C gezogen. Unter diesen Bedingungen erfolgt die Verdichtung sehr rasch in etwa einer Minute.

Als keramischer Prozeß weit verbreitet ist das Programmierte Sintern. Im Fall von beta-Aluminiumoxid wird eine größere Anzahl der grünen Formkörper in einem Behälter zur Vermeidung von Natriumoxidverlusten gasdicht eingeschlossen und einem genau kontrollierten Temperatur-Zeitzyklus unterworfen. Als typische Bedingungen für das Sintern gelten hier eine Zeitdauer von 16 bis 24 Stunden mit Spitzentemperaturen von 1600 bis 1650°C.

Technisch interessant als Festelektrolyt ist eine beta-Aluminiumoxidkeramik mit einem hohen Anteil von β'' -Phasen, da deren Ionenleitfähigkeit drei- bis viermal so hoch als die der β -Phasen ist. Während des Sinterprozesses wird die Verdichtung der Keramik bei entsprechender, chemischer Zusammensetzung synchron von einer Umwandlung der β -Phase in die β'' -Phase begleitet (95). Dieser Vorgang ist relativ langsam, und so kann bei schnellen Sinterverfahren eine beachtliche Menge β -Aluminiumoxid zurückbleiben. Hieraus ergibt sich zwangsläufig ein unerwünscht großer elektrischer Widerstand der keramischen Membran. Deshalb wird speziell die zonengesinterte Keramik häufig einer zweiten thermischen Behandlung bei tieferen Temperaturen unterworfen, um das restliche β -Aluminiumoxid in β'' -Aluminiumoxid zu überführen und den gewünschten spezifischen Widerstand von 0.04 bis 0.06 Ωm bei 300°C zu erreichen. Abbildung 4.2.1-1 verdeutlicht die Bedeutung des Nachtemperns und zeigt die Abnahme des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperzeit gesinterteter beta-Aluminiumoxidkeramik.

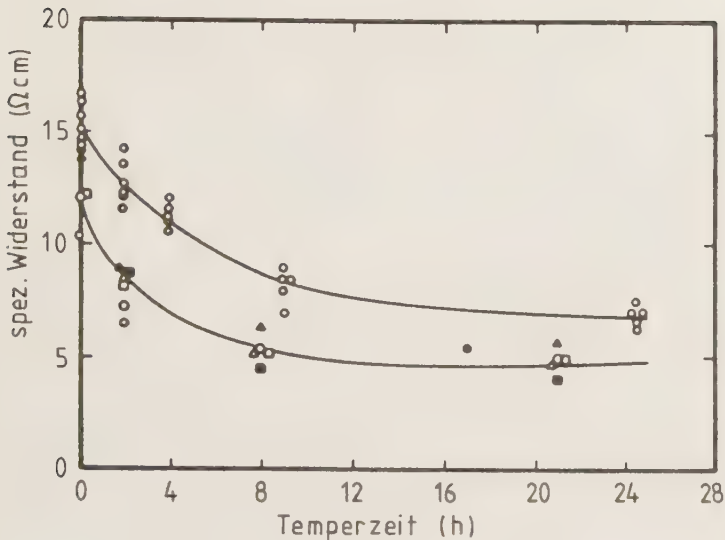


Abb. 4.2.1-1 Abnahme des spezifischen Widerstandes bei 300°C von gesinterter beta-Aluminiumoxidkeramik in Relation zur Nachtemperaturzeit bei 1400°C (75); die beiden Kurvenzüge resultieren aus einer unterschiedlichen Eduktzusammensetzung der Proben

Bei dem Temperprozeß ist zu beachten, daß die Gefügestruktur erhalten bleibt, die sich im Verlauf des vorausgegangenen Sinterns ausgebildet hat.

Beta-Aluminiumoxidphasen tendieren bei hohen Temperaturen (1500°C) zu übermäßig starkem Kornwachstum, das zu einer starken Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften der Keramik führt. So wird in der Literatur oft eine Gefügestruktur in beta-Aluminiumoxidkeramik geschildert, bei der in einer feinkörnigen Matrix (Korngrößen ca. 1 bis 2 µm) rekristallisierte Körner (Korngrößen ≥ 100 µm) eingebettet sind. Ein solches Gefüge führt zu einer sehr geringen Bruch-

festigkeit (75,90,91). Frühere Studien (101) bezeichneten diese unbefriedigende Gefügestruktur als unvermeidlich, falls man eine Membran mit einem spezifischen Widerstand $< 0.05 \Omega \text{m}$ bei 300°C produzieren wollte. Inzwischen zeigte sich aber, daß es möglich ist, eine Keramik mit dem geforderten Widerstand und einem gleichmäßig feinkörnigem Gefüge (Korngröße $\leq 5 \mu\text{m}$) aus polykristallinem β'' -Aluminiumoxid herzustellen (102).

Ein Verkürzen der Sinterzeit und ein Absenken der Temperatur reduziert die Korngrößenverteilung in der Probe, begrenzt jedoch gleichzeitig die Umwandlung der β -Phase in die β'' -Phase. Phasenumwandlung und Kornwachstum laufen bei Temperaturen oberhalb von 1550°C weitgehend parallel ab, wobei sich das Kornwachstum ab 1585°C , dem Schmelzpunkt des Eutektikums $\delta\text{-NaAlO}_2 - \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, stark beschleunigt. Das zur Überführung der β -Phase in die β'' -Phase notwendige Nachtempern wird daher in dem Temperaturbereich von 1300°C bis maximal 1500°C durchgeführt (95,103). Zur Erzielung des kleinstmöglichen Widerstandes, der von der Bildung der β'' -Phase abhängt, wird in der Literatur (75) als Reaktionsbedingung zum Beispiel ein acht- bis zehnstündiges Tempern bei 1400°C empfohlen.

Im nachfolgenden Abschnitt soll der Einfluß von Titandioxid auf die Verdichtung von polykristallinem beta-Aluminiumoxid an Hand der erreichten Dichte der gesinterten Keramik untersucht werden. Dies ist insofern nützlich, als neben der Gefügestruktur auch die Dichte in einem deutlichen Zusammenhang zu der Bruchfestigkeit der Keramik steht, wie in Abbildung 4.2.1-2 gezeigt wird.

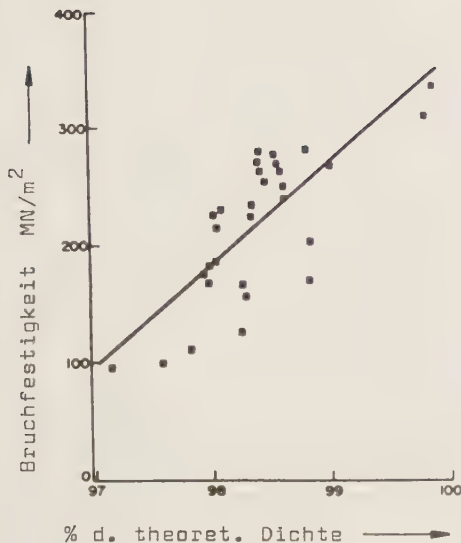


Abb. 4.2.1-2

Einfluß der Dichte auf die
mittlere Bruchfestigkeit
von beta-Aluminiumoxidke-
ramik (42)

4.2.2. Das Sinterverhalten von beta-Aluminiumoxid mit unterschiedlicher Zusammensetzung bei einem Zusatz von 2.50 Gew.% Titandioxid

Durch Bestimmung der Probendichte wurde die Auswirkung einer Zumischung von 2.50 Gew.% Titandioxid auf die Sinterung von beta-Aluminiumoxid mit verschiedener Zusammensetzung geprüft. Eingesetzt wurden Li_2O -, Li_2O - und MgO - sowie MgO -dotierte Gemische aus $\beta\text{-NaAlO}_2$ und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, aus denen sich als Produkt eine beta-Aluminiumoxidkeramik mit einem hohen Anteil an β'' -Aluminiumoxid ergeben sollte. Ferner wurde ein auf Grund der Stöchiometrie nur die β -Aluminiumoxidphase bildendes Gemisch aus $\beta\text{-NaAlO}_2$ und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ untersucht.

Das als Rutil vorliegende, feinteilige Titandioxid wurde zusammen mit den anderen Komponenten eingewogen und mit titandioxidfreien Vergleichsmischungen verarbeitet, wie in Kapitel 3.1 ausführlich beschrieben wurde. Nach Pyrolyse des organischen Binders wurden die Proben vier Stunden bei

1000°C getempert. Auf Grund der in Kapitel 4.1 dargestellten Ergebnisse ist davon auszugehen, daß in den titandioxidhaltigen Ansätzen unter diesen Bedingungen die Bildung von beta-Aluminiumoxid aus den Edukten quantitativ erfolgt war.

Die vorbereiteten Proben wurden dann mit unterschiedlichen Temperaturprogrammen gesintert. Um einen guten Vergleich des Temperatur-Zeitverlaufs verschiedener Sinterprozesse zu haben, wurde die Ofentemperatur ab 1300°C auf einem Schreiber mitregistriert. Die Dichte der gesinterten Proben wurde nach dem Archimedes Prinzip (siehe Kap. 3.2.1) bestimmt.

Zunächst wurden beta-Aluminiumoxidpräparate untersucht, die zur Stabilisierung der β'' -Aluminiumoxidphase Lithium- und Magnesiumoxid enthielten. Die Proben besaßen die, hier formal in einer beta-Aluminiumoxidstöchiometrie dargestellte, Eduktzusammensetzung $\text{Na}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Li}_{0.2}\text{Al}_{10.5}\text{O}_{17}$ für das titanfreie und $\text{Na}_{1.658}\text{Mg}_{0.292}\text{Li}_{0.195}\text{Al}_{10.237}\text{Ti}_{0.188}\text{O}_{17}$ für das mit 2.50 Gew.% Titandioxid dotierte System.

Abbildung 4.2.2-1 zeigt zunächst den verschiedenartigen Temperatur-Zeitverlauf von vier Sinterprozessen (A bis D) In Tabelle 4.2.2-1 ist dem jeweiligen Sinterprogramm die nach der Sinterung bestimmte Dichte der titanfreien und der titandioxidhaltigen Keramik gegenübergestellt.

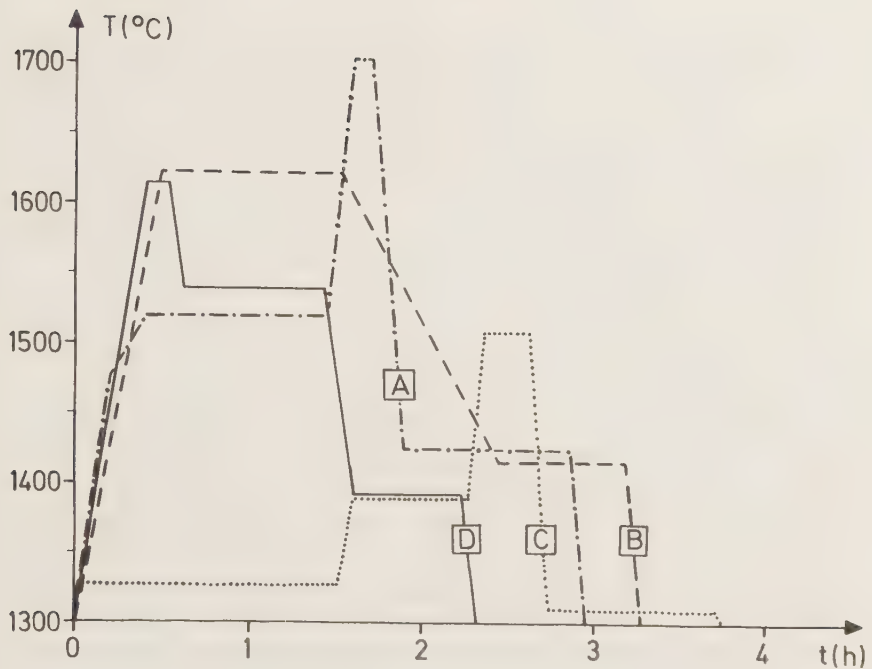


Abb. 4.2.2-1 Temperaturprogramme zur Sinterung von Li_2O - und MgO -stabilisiertem beta-Aluminiumoxid, dotiert mit 0 Gew.% oder 2.50 Gew.% TiO_2

Tab. 4.2.2-1 Dichte von Li_2O - und MgO -stabilisierter beta-Aluminiumoxidkeramik, dotiert mit 0 Gew.% oder 2.50 Gew.% TiO_2 , nach Sinterung mit einem der Temperaturprogramme A bis D (siehe Abb. 4.2.2-1)

Sinterprogramm	Dichte (kg m^{-3})	
	0.00 Gew.% TiO_2	2.50 Gew.% TiO_2
A	3183	2560
B	3111	2919
C	2887	3109
D	3110	3074

Vergleicht man die Dichte der gesinterten Proben (Tabelle 4.2.2-1) mit den Sinterprogrammen A bis D (Abbildung 4.2.2-1), fällt auf, daß die Dichte der titandioxiddotierten Probe nach der thermischen Behandlung C mit einer Spitzentemperatur von 1510°C deutlich größer ist als die des titanfreien Präparates. Dieses Verhältnis ist nach den Sinterprozessen A, B und D mit Temperaturmaxima oberhalb von 1600°C genau umgekehrt.

Der Zusatz von Titandioxid fördert offenbar bei tieferen Sintertemperaturen die Verdichtung von polykristallinem beta-Aluminiumoxid. Dieser positive Effekt ist bei den Proben nicht mehr beobachtbar, die bei Temperaturen $>1600^{\circ}\text{C}$ gesintert worden waren. Man muß sogar sagen, daß hier eine Titandioxidzumischung von 2.50 Gew.% ausgesprochen ungünstig ist.

Die Ursache für die extrem niedrige Dichte von 2560 kg m^{-3} der titandotierten Probe aus Sinterprozeß A mit einer Spitzentemperatur von 1705°C war leicht erkennbar. Die Oberflächen der Keramik wiesen starke Aufwölbungen auf. Bei Untersuchung der Bruchflächen unter der Stereolupe konnten ferner linsenförmige Hohlräume beobachtet werden.

Das nächste untersuchte beta-Aluminiumoxidsystem war ausschließlich mit Lithiumoxid zur Stabilisierung der β'' -Aluminiumoxidphase versetzt. Die Proben hatten die, hier formal in einer beta-Aluminiumoxidstöchiometrie dargestellte, Eduktzusammensetzung $\text{Na}_{1.6}\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.7}\text{Ti}_{17}$ für das titanfreie und $\text{Na}_{1.560}\text{Li}_{0.293}\text{Al}_{10.433}\text{Ti}_{17}$ für das mit 2.50 Gew.% Titandioxid dotierte System.

Abbildung 4.2.2-2 zeigt für die lithiumoxidstabilisierten Stoffsysteme den Temperatur-Zeitverlauf von vier unterschiedlichen Sinterprozessen. In Tabelle 4.2.2-2 ist dann dem Sinterprogramm die Dichte der titanfreien und der titandioxiddotierten beta-Aluminiumoxidkeramik gegenübergestellt.

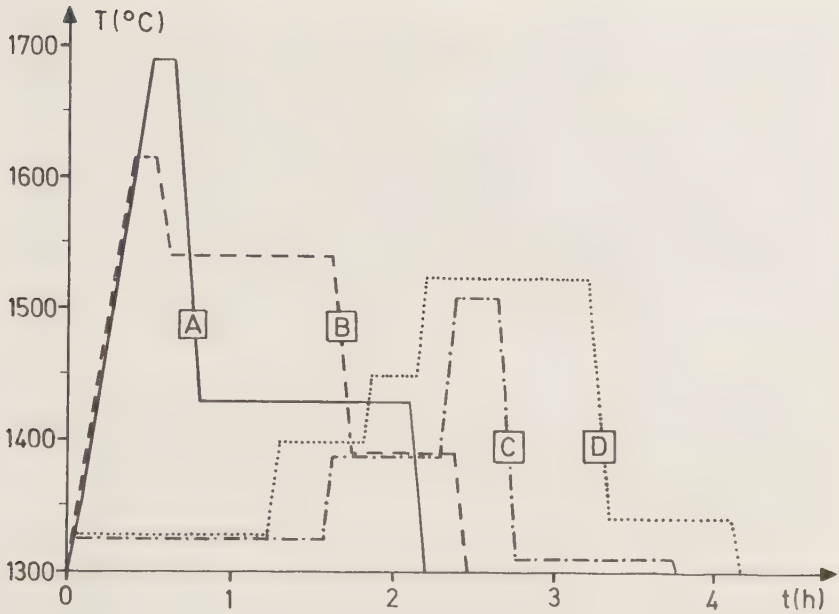


Abb. 4.2.2-2 Temperaturprogramme zur Sinterung von Li_2O -stabilisiertem beta-Aluminiumoxid, dotiert mit 0 Gew.% oder 2.50 Gew.% TiO_2

Tab. 4.2.2-2 Dichte von Li_2O -stabilisierter beta-Aluminiumoxidkeramik, dotiert mit 0 Gew.% oder 2.50 Gew.% TiO_2 , nach Sinterung mit einem der Temperaturprogramme A bis D (siehe Abb. 4.2.2-2)

Sinterprogramm	Dichte (kg m^{-3})	
	0.00 Gew.% TiO_2	2.50 Gew.% TiO_2
A	3118	2952
B	3135	3060
C	3038	3090
D	3137	3091

Auch in dem lithiumoxidstabilisierten beta-Aluminiumoxid-system zeigt die titandotierte Probe bei moderaten Sinterbedingungen (C) mit einer Spitztemperatur von maximal 1510°C eine bessere Verdichtung als das undotierte Vergleichspräparat. Bei Sinterprozessen mit einer Temperaturspitze 1600°C (A,B) findet man dagegen eine höhere Dichte der titanfreien Referenzprobe. Eine Verlängerung der Sinterzeit bei Temperaturen wenig über 1500°C (D) führt ebenfalls zu einer niedrigeren Dichte der titandotierten Probe.

Insgesamt gesehen wird die Dichte der Keramik durch den Tioxidzusatz deutlich beeinflusst. Die Entwicklung der Probendichte während des Sinterns ist weitgehend davon unabhängig, ob Magnesiumoxid einem lithiumoxiddotierten Synthesegemisch zusätzlich zugesetzt wird.

Die Verdichtung zu beta-Aluminiumoxidkeramik erfolgt bei "Tieftemperatur"-Sinterprozessen mit einer Maximaltemperatur bis 1525°C in Gegenwart von Lithiumoxid offenbar rascher als bei Zumischung von Lithium- und Magnesiumoxid. Die günstigeren Sintereigenschaften lithiumhaltiger Ansätze haben verschiedene Ursachen. Auf Grund der gewählten Stöchiometrie war der Lithiumoxidgehalt in den Proben um 50 mol% erhöht. Dadurch können die in Kapitel 4.2.1 diskutierten Eutektika im System β'' -Phase - NaAlO_2 - LiAlO_2 mit den Schmelzpunkten 1320°C und 1370°C (97,98) durch eine vermehrte, lokale Bildung kurzlebiger, flüssiger Phasen das Sintern der Proben unterstützen. Ferner spielt die Abwesenheit von Magnesiumoxid eine Rolle. Diese Verbindung hemmt, wie in Kapitel 4.2.1 angesprochen, die Verschiebung der Korbgrenzen in aluminiumoxidhaltigen Systemen während der Sinterung (99).

Abschließend wurde das Sinterverhalten von magnesiumoxidstabilisiertem beta-Aluminiumoxid und phasenreinem β -Aluminiumoxid untersucht. Die Verdichtung dieser Komponenten verläuft, wie in Kapitel 4.2.1 ausgeführt, langsamer und erfordert eine deutlich höhere Temperatur (1700°C) und eine längere Sinterzeit. Die titanfreien Proben hatten die formal in einer beta-Aluminiumoxidstöchiometrie dargestellte Edukt-

zusammensetzung $\text{Na}_{1.30}\text{Mg}_{0.30}\text{Al}_{10.70}\text{O}_{17}$ und $\text{Na}_{1.216}\text{Al}_{10.928}\text{O}_{17}$. Die mit 2.50 Gew.% Titandioxid dotierten Proben wiesen eine Eduktzusammensetzung $\text{Na}_{1.272}\text{Mg}_{0.294}\text{Al}_{10.464}\text{O}_{17}$ und $\text{Na}_{1.189}\text{Al}_{10.688}\text{Ti}_{0.187}\text{O}_{17}$ auf. Abbildung 4.2.2-3 zeigt den Temperatur-Zeitverlauf von zwei Sinterprozessen, mit denen Proben aus jeweils einem der beiden Systeme verdichtet worden sind. Die Dichte der gesinterten Präparate ist anschließend in Tabelle 4.2.2-3 dem Titandioxidzusatz gegenübergestellt.

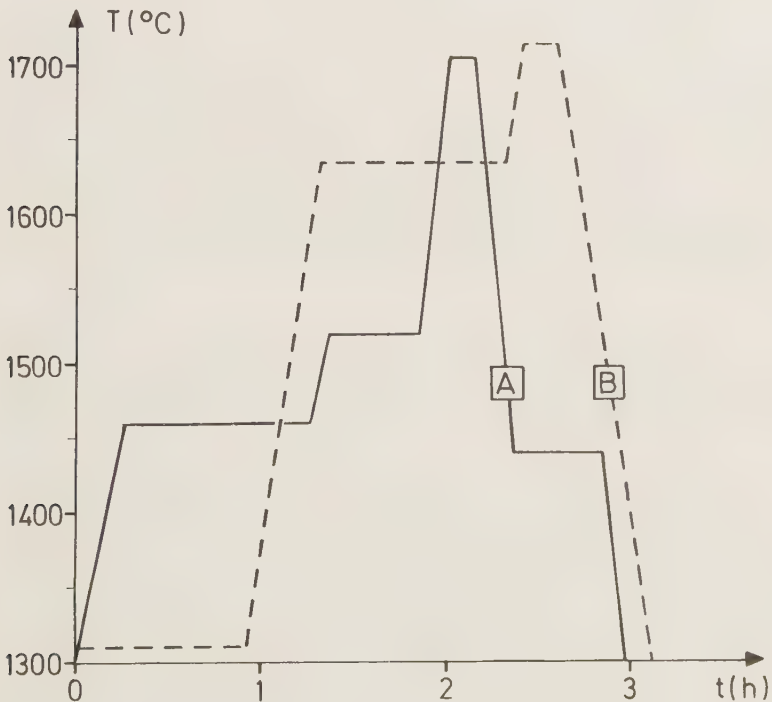


Abb. 4.2.2-3 Temperaturprogramme zur Sinterung von MgO -stabilisiertem beta-Aluminiumoxid (A) und zur Sinterung von β -Aluminiumoxid (B), jeweils dotiert mit 0 Gew.% und 2.50 Gew.% Titandioxid

Tab. 4.2.2-3 Dichte MgO-stabilisierter beta-Aluminiumoxidkeramik nach Sinterung mit Temperaturprogramm A und Dichte von β -Aluminiumoxidkeramik nach Sinterung mit Temperaturprogramm B (siehe Abb. 4.2.2-1)

Sinterprogramm	Dichte (kg m^{-3})		MgO
	0.00 Gew.% TiO_2	2.50 Gew.% TiO_2	
A	2600	3020	+
B	2780	3060	-

Die Dichte der titanfreien Proben konnte nicht exakt bestimmt werden. Die Dichtemessung nach dem Prinzip von Archimedes konnte nicht durchgeführt werden, da die Präparate zu porös waren. Somit mußte die Volumenbestimmung rein geometrisch erfolgen und ist dadurch mit einem größeren Fehler behaftet.

Die Verdichtung des polykristallinen Materials wird in den üblicherweise schwierig zu sinternden Stoffsystemen magnesiumoxidstabilisiertes beta-Aluminiumoxid und β -Aluminiumoxid durch einen Zusatz von Titandioxid gefördert.

In dem nachfolgenden Abschnitt soll nun versucht werden, den Einfluß von Titandioxid auf das Sinterverhalten von beta-Aluminiumoxid zu deuten.

4.2.3. Diskussion des Titandioxideinflusses auf die Sinter- eigenschaften von beta-Aluminiumoxid

Das Sinterverhalten von beta-Aluminiumoxid in Gegenwart von Titandioxid wird an einem Modell gedeutet, in dem die Phasenzusammensetzung in der Keramik eine wichtige Rolle spielen wird. Daher sollen zunächst die komplizierten Verhältnisse in dem nichtstöchiometrischen beta-Aluminiumoxidsystem skizziert werden.

Bei der Herstellung von beta-Aluminiumoxidkeramik ist eine Vielzahl von Anforderungen an das Produkt zu berücksichtigen. Diese können von phasenreinem β -Aluminiumoxid oder β' -Aluminiumoxid nicht erfüllt werden. So hat die β -Phase einen vergleichsweise hohen spezifischen Widerstand, während die β' -Phase relativ empfindlich gegen Feuchtigkeit ist. Deshalb werden die Rezepturen in der Praxis so gewählt, daß im Endprodukt ein Phasengemisch aus β -Aluminiumoxid und β' -Aluminiumoxid vorliegt. Der Anteil der β' -Phase überwiegt dabei.

Im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde die Stöchiometrie der Ansätze ebenfalls meist so berechnet, daß im Reaktionsprodukt ein Gemisch beider beta-Aluminiumoxidphasen auftrat.

Durch röntgenographische Untersuchungsmethoden lassen sich anteilmäßig nur die Phasen bestimmen, die im β -Aluminiumoxid- oder im β' -Aluminiumoxid-Strukturtyp kristallisieren. Beide beta-Phasen sind nichtstöchiometrisch und zeigen eine sehr große Phasenbreite (β' -Phase: $\text{NaAl}_{5.33}\text{O}_{8.5}$ bis $\text{NaAl}_{7}\text{O}_{11}$ β -Phase: $\text{NaAl}_9\text{O}_{14}$ bis $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$). Dadurch kann es wegen des weiten Existenzbereichs zu relativ großen Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung von Kristallit zu Kristallit kommen. Die Verhältnisse werden zusätzlich erschwert, da die einzelnen Kristallite nicht homogen aus einer Phase bestehen. Dies konnte in verschiedenen Untersuchungen mit hochauflösender Elektronenmikroskopie nachgewiesen werden (104,

105). So treten in den Kristalliten wechselweise verschieden starke Lagen von β - und β'' -Aluminiumoxid auf. In magnesium-oxiddotiertem β -Aluminiumoxid wurden sogar eingeschobene Schichten aus β''' -Aluminiumoxid gefunden. Diese Phase enthält im Spinelblock sechs Sauerstofflagen statt der üblichen vier.

Auf Grund der gerade vorgestellten Problematik ist festzustellen, daß eine chemische Formel von β -Aluminiumoxid nur die über die gesamte Probe gemittelte Zusammensetzung repräsentiert. Die Formel gibt keinen Aufschluß über die genauen stöchiometrischen Verhältnisse im Einzelkristallit. Damit entziehen sich lokal auftretende, stoffliche Unterschiede in der Keramik der Betrachtung. Das zur Beschreibung der Sinterung von β -Aluminiumoxid bei Titandioxidzusatz aufgestellte Modell kann aus vorstehend erläuterten Gründen experimentell nicht direkt überprüft werden. Es wurde konzipiert, um auf der Basis anerkannter Aussagen die vorliegenden, experimentellen Befunde sinnvoll zu deuten.

Bei der Verdichtung von polykristallinem β -Aluminiumoxid wird einer kurzfristigen und lokal begrenzten Bildung flüssiger Phasen eine wichtige, unterstützende Rolle zugeschrieben.

Auf der Suche nach niedrig schmelzenden Komponenten muß in titandioxidhaltigen Ansätzen an die Möglichkeit einer Bildung von Natriumtitanaten gedacht werden. Die bekannten Natriumtitanate schmelzen alle in einem Bereich von 900°C bis 1130°C und könnten damit die Sinterung von β -Aluminiumoxid schon bei tiefen Temperaturen fördern.

Zunächst ist es durchaus sinnvoll, eine Entstehung von Natriumtitanaten in Betracht zu ziehen. So konnte im Reaktionsprodukt einer Umsetzung von NaAlO_2 mit TiO_2 bei 1000°C röntgenographisch neben γ - NaAlO_2 das Natriumtrititanat $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nachgewiesen werden (siehe hierzu auch Kapitel 8). Das Molverhältnis NaAlO_2 zu TiO_2 entsprach bei diesem Experiment

ungefähr dem Verhältnis der beiden Komponenten in einem mit 2.50 Gew.% TiO_2 dotierten Ansatz zur beta-Aluminiumoxidherstellung.

Die Verbindung $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ konnte allerdings in Synthesegemischen nicht mehr röntgenographisch erfaßt werden, wenn zusätzlich $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zugegen war. Ferner ist zu berücksichtigen, daß nach der üblicherweise mindestens vierstündigen Vortemperung bei 1000°C die Bildung von beta-Aluminiumoxid in den mit 2.50 Gew.% Titandioxid dotierten Präparaten quantitativ abgeschlossen war. Dies gilt nur in Gegenwart von Lithium- oder Magnesiumoxid (siehe auch Kapitel 4.1). Somit war vor dem eigentlichen Sinterprozeß das vorhandene Titan in das beta-Aluminiumoxidgitter eingebaut.

Ein Vergleich der Gründichten titandotierter und titanfreier Proben ergab keine signifikanten Unterschiede. Damit kann das Auftreten einer intermediären, tiefschmelzenden Natriumtitanatphase im Verlauf des Vortemperns bei 1000°C weitgehend ausgeschlossen werden.

Wie in Abschnitt 4.2.1 bereits geschildert, spielen bei der Verdichtung von polykristallinem beta-Aluminiumoxid das Eutektikum $\delta\text{-NaAlO}_2 - \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Smp. 1585°C) und in Gegenwart von Lithiumoxid zwei weitere Eutektika im System $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{NaAlO}_2 - \text{LiAlO}_2$ (Smp. 1320°C , 1370°C) eine bedeutsame Rolle. In den mit 2.50 Gew.% Titandioxid dotierten Proben beträgt der beta-Aluminiumoxidanteil vor dem Sintern nahezu 100%. Es stellt sich nun die Frage, ob im Verlauf des Sinterprozesses andere Komponenten wie beispielsweise NaAlO_2 kurzfristig auftreten und die Verdichtung durch Bildung eutektischer Schmelzen beeinflussen können. Die Beantwortung dieser Frage ist wichtig, da zum Beispiel die sehr schwer zu sinternden β -Phasen und MgO-stabilisierten beta-Phasen bei Dotierung mit Titandioxid eine deutlich bessere Verdichtung zeigen, obwohl speziell in den magnesiumhaltigen Proben nach dem Vortempern nur noch beta-Phasen auftreten.

Um dieses Verhalten der titandotierten Proben verstehen zu können, muß man die durch eine Dotierung mit Titandioxid veränderten Verhältnisse im beta-Aluminiumoxidgitter betrachten.

Ein mit der Substitution von Al^{3+} -Ionen verbundener Einbau von Ti^{4+} -Ionen in den Spinellblock von beta-Aluminiumoxid führt dort zu einer Absenkung der negativen Überschußladung. Dies bedeutet, daß in der Leitungsebene entsprechend weniger Natriumionen stabilisiert werden können. Ti^{4+} -Ionen beeinflussen also das System im entgegengesetzten Sinn wie die Mg^{2+} - oder Li^{+} -Ionen, und damit wird die Bildung der natriumärmeren β -Aluminiumoxidphase favorisiert. Sind in einer β'' -Phase im Spinellblock sowohl vierwertige Titanionen als auch Lithium- oder Magnesiumionen eingebaut, wird der die β'' -Phase stabilisierende Effekt der ein- oder zweiwertigen Ionen entsprechend der jeweiligen Mengenverhältnisse kompensiert oder nur teilweise aufgehoben. Hieraus kann sich eine Annäherung derartiger β'' -Phasen an das Verhalten des lithium- oder magnesiumfreien β'' -Systems ergeben. Nicht stabilisierte β'' -Phasen sind nur bei Temperaturen bis maximal 1550°C existent. Sie disproportionieren bei Überschreiten der Zersetzungstemperatur in β -Aluminiumoxid und $\delta\text{-NaAlO}_2$. β'' -Phasen mit titandotiertem Spinellblock können nun gleichfalls in Abhängigkeit von der Stöchiometrie einem beträchtlichen Zersetzungsdruck unterliegen. Es ist auch nicht auszuschließen, daß in Gegenwart von Titandioxid die Grenze der thermischen Stabilität von β'' -Phasen zu tieferen Temperaturen verschoben wird.

Zerfällt nun während des Sinterprozesses in dem zu verdichtenden Körper ein aus einer thermisch instabilen, titanhaltigen β'' -Phase bestehender Kristallit, so findet man auf eng begrenztem Raum ein Gemisch der beiden Hauptzersetzungsprodukte $\delta\text{-NaAlO}_2$ und β -Aluminiumoxid. Diese beiden Komponenten sind die Bestandteile eines eutektischen Gemisches, das bei 1585°C schmilzt, und als flüssige Phase die Verdichtung des polykristallinen Materials maßgeblich unterstützen kann. Das Sintern von beta-Aluminiumoxid kann somit in Ge-

genwart titandioxidhaltiger β'' -Phasen durch eine Disproportionierung dieser Phasen in β -Aluminiumoxid und δ - NaAlO_2 und einem damit gekoppelten, verstärkten Auftreten lokaler Schmelzflüsse gefördert werden.

Zur Erklärung der günstigen Sintereigenschaften von titandotierten Ansätzen mit einer Zusammensetzung, die der Stöchiometrie der β -Phase entspricht, scheint das gerade diskutierte Konzept eines Zerfalls der β'' -Phase zunächst zu versagen. Bezieht man allerdings die Ergebnisse der Experimente zur Bildungskinetik von beta-Aluminiumoxid bei 1000°C (siehe auch Kapitel 4.1) hier in die Betrachtung mit ein, ist eine Restkonzentration von β'' -Aluminiumoxid in diesen Proben bis zur Zersetzungstemperatur der β'' -Phase (1550°C) durchaus möglich. Die Versuche bei 1000°C zeigten nämlich, daß in den einer β -Aluminiumoxidstöchiometrie $\text{Na}_{1.216}\text{Al}_{10.928}\text{O}_{17}$ entsprechenden, natriumoxidreichen Synthesegemischen aus NaAlO_2 und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Gegenwart von Titandioxid zunächst ausschließlich die β'' -Phase gebildet worden war.

Das während des Sinterprozesses durch eine Disproportionierung thermisch instabiler, titanhaltiger β'' -Phasen freigesetzte NaAlO_2 kann dann in einer Folgereaktion mit titanfreien oder -armen β'' - und β -Phasen zu natriumreicheren beta-Phasen mit ausreichend hoher Stabilität gegen einen Zerfall abreagieren. In der gesinterten, titandotierten Keramik wurde kein Hinweis bei der röntgenographischen Untersuchung auf eine Existenz von NaAlO_2 als diskrete Phase gefunden.

Prinzipiell besteht allerdings die Möglichkeit, daß NaAlO_2 aus der Schmelze die Oberflächen benachbarter beta-Aluminiumoxidkristallite überzieht und dort in dünner Schicht abgelagert wird. Verlaufen die NaAlO_2 verbrauchenden Nachfolgereaktionen relativ langsam und werden durch Beendigung des Sinterprozesses abgebrochen, kann die Wanderung der Natriumionen von Kristallit zu Kristallit durch die Beschichtung der Kristallitoberflächen stark gehemmt werden. Da NaAlO_2 eine um Größenordnungen schlechtere Ionenleitfähig-

keit als beta-Aluminiumoxid aufweist, sollte durch eine derartige Blockierung der Korngrenzen der elektrische Widerstand in der Probe meßbar anwachsen. Die Frage, inwieweit ein solches Phänomen in Betracht zu ziehen ist, wird dann in Kapitel 4.3 geklärt.

Die verbesserte Sinterung von titandotierten β -Aluminiumoxid und magnesiumoxidstabilisiertem β' -Aluminiumoxid läßt sich mit der Vorstellung eines verstärkten Auftretens lokaler Schmelzflüsse durch die Zersetzung titanhaltiger β' -Phasen in das eutektische Gemisch δ - NaAlO_2 - β -Aluminiumoxid zufriedenstellend verstehen.

Lithium- sowie lithium- und magnesiumoxidstabilisierte β -Phasen zeigen bereits eine relativ hohe Dichte, wenn sie bei niedrigen Temperaturen von maximal 1525°C gesintert worden sind. Zur Deutung dieses Befundes kann das Eutektikum δ - NaAlO_2 - β -Aluminiumoxid mit dem Schmelzpunkt 1585°C nicht mehr herangezogen werden. Hier muß man annehmen, daß die beiden eutektischen Gemische im System NaAlO_2 - LiAlO_2 - β' -Phase mit den Schmelzpunkten 1320°C und 1370°C die Sinterung unterstützen. Hierbei muß von einem Zerfall titandotierter, destabilisierter β' -Phasen in NaAlO_2 , LiAlO_2 und β -Aluminiumoxid ausgegangen werden.

Die Abnahme der Probendichte bei Sintertemperaturen $\geq 1600^\circ\text{C}$ ist im wesentlichen auf die Bildung von Rissen und im Extremfall auf die Entstehung linsenförmiger Hohlräume zurückzuführen. Die Ursache dieser Defekte in der Keramik ist wahrscheinlich eine inhomogene Schrumpfung des Präparates im Verlauf des Sinterprozesses. Diese ungleichmäßige Sinterung kann auftreten, wenn die sich intermediär bildenden flüssigen Phasen nicht gleichmäßig verteilt sind. Die bisher praktizierte Präparationsmethode mit einer Titandioxidzugabe als feingemahlenes Oxid hatte vermutlich lokal Konzentrationsspitzen von Titandioxid zur Folge. An diesen Stellen konnten bei hohen Sintertemperaturen kurzzeitige Schmelzflüsse wegen der Zersetzung titanhaltiger β' -Phasen

verstärkt auftreten und zu einer besseren Verdichtung führen. Eine Erhöhung der Zahl runder Poren, die auf eine Gasentwicklung hinweisen würde, wurde bei Titandioxidzusatz nicht beobachtet. Somit sollte eine Natriumfreisetzung in Form größerer Mengen gasförmigen Natriumoxids keine Rolle spielen. Diese Annahme wird durch den stets in gleicher Größenordnung auftretenden Gewichtsverlust titandotierter und titanfreier Präparate während des Sinterns unterstützt.

Ist das gerade diskutierte Konzept einer Zersetzung titanhaltiger β'' -Phasen im Verlauf des Sinterprozesses richtig, sollte bei der röntgenographischen Untersuchung titandotierter beta-Aluminiumoxidkeramik eine mengenmäßige Zunahme der β -Phase zumindest im Trend erkennbar sein. Zur Überprüfung dieser Hypothese sind in Abbildung 4.2.3-1 drei unterschiedliche Sinterprogramme A bis C dargestellt, denen jeweils ein Ausschnitt der Photometerkurven von Guinier-Aufnahmen von den entsprechend gesinterten, titandotierten Proben gegenübergestellt ist. Der gezeigte Ausschnitt wurde so gewählt, daß sich die Reflexe der β - und β'' -Aluminiumoxidphase möglichst wenig überlagern.

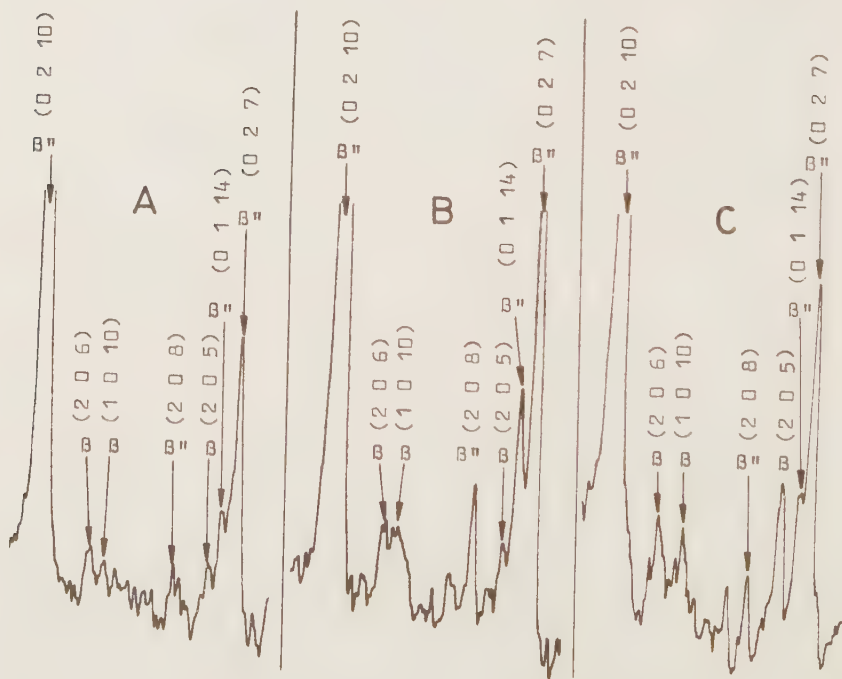
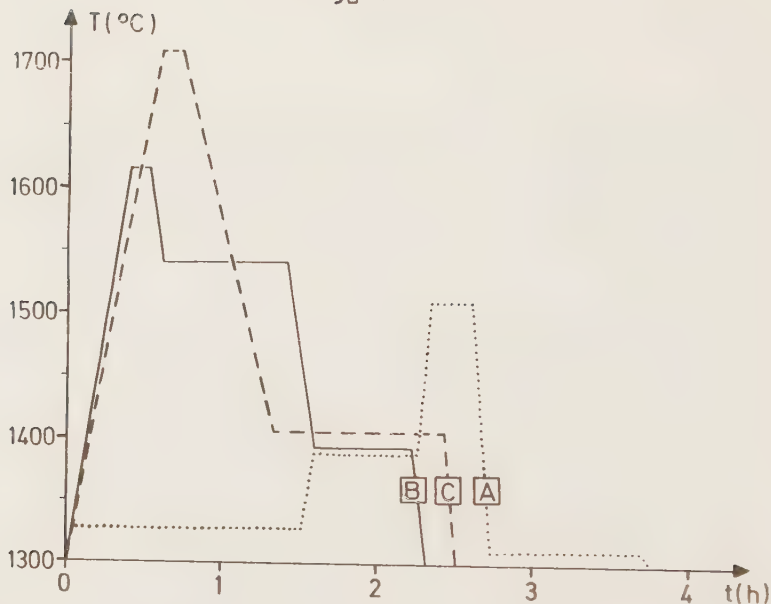


Abb. 4.2.3-1 Sinterprogramme A bis C (oben) für TiO_2 -dotiertes, Li_2O - und MgO -stabilisiertes β -Aluminiumoxid und Ausschnitte aus den Photometerkurven von nach der Sinterung angefertigter Guinier-Aufnahmen (unten)

Aus Abbildung 4.2.3-1 ist ersichtlich, daß der Anteil der β -Aluminiumoxidphasen in der titanhaltigen Keramik mit wachsender Sintertemperatur entsprechend der Vorhersage zunimmt. Dies wird deutlich durch eine von Aufnahme A bis C beobachtbare Intensitätszunahme der β -Phasen zuzuordnenden Reflexe mit hkl 1 0 10, 2 0 6 und bedingt 2 0 5. Titandioxidhaltige Präparate verhalten sich also bezüglich einer Änderung der Phasenzusammensetzung während des Sinterprozesses genau umgekehrt zu den titanfreien Systemen, wo statt der Zunahme eine Reduzierung des β -Aluminiumoxidanteils zugunsten der β' -Phase beobachtet wird.

Bisher wurde ausschließlich die Dotierung von β -Aluminiumoxid mit 2.50 Gew.% TiO_2 untersucht. Im folgenden Abschnitt soll nun geprüft werden, ob und wie sich das Sinterverhalten von β -Aluminiumoxid bei reduzierten Titandioxidzusätzen ändert.

4.2.4. Die Sintereigenschaften von polykristallinem β -Aluminiumoxid in Abhängigkeit von der zugesetzten Titandioxidmenge

Es wurden drei β -Aluminiumoxidsysteme mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung bearbeitet. Zur Stabilisierung der β' -Phase wurden entweder Li_2O , MgO oder Li_2O und MgO eingesetzt. Titandioxid wurde in Größenordnungen von jeweils 0.25, 0.50, 0.75 und 1.00 Gewichtsprozent zugesetzt.

Alle Präparate wurden nach dem üblichen Syntheschema (siehe Kapitel 3.1) vorbereitet. Um eine homogene Verteilung in den Proben zu erzielen, wurde das Titandioxid als Lösung von Titantetraethanolat in absolutem Ethanol zugesetzt. Die Lösung des Titansäureesters wurde zu einer Aufschlämmung von vorgemahlenem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in absolutem Ethanol gegeben. Nach gründlicher Durchmischung wurde zur vollständigen Hydrolyse des zugefügten Esters wenig ammoniakalisches Was-

ser zugetropft. Der Ansatz wurde dann im Trockenschrank bei 120°C getrocknet. Anschließend wurde das Gemisch erneut in Ethanol suspendiert und mit den übrigen Ausgangskomponenten vermischt. Nach gewohnter Weiterverarbeitung wurden die Proben mit einem Druck von 750 MPa jeweils zwei Minuten gepreßt und nach Ausbrand des organischen Binders sechs Stunden bei 1000°C vorgetempert. Zum Schluß wurden die Präparate nach dem üblichen Verfahren (siehe Kapitel 3.1.2) gesintert. Die Dichte der gesinterten Keramik wurde nach dem Prinzip von Archimedes (siehe Kapitel 3.2.1) bestimmt.

Rückblickend auf die in Kapitel 4.1 diskutierten Untersuchungsergebnisse über die Beschleunigung der Bildung von beta-Aluminiumoxid bei Titandioxidzusatz läßt sich zu der Phasenzusammensetzung der Proben vor dem Sinterprozeß sagen, daß nur die mit 1.00 Gew.% TiO_2 dotierten Ansätze eine nennenswerte Menge von beta-Aluminiumoxid enthalten dürften. Alle übrigen Präparate bestehen praktisch nur aus den Ausgangsprodukten NaAlO_2 , Li_2O , MgO , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und TiO_2 .

Zunächst wurde ein MgO -stabilisiertes beta-Aluminiumoxidsystem untersucht. Die Ausgangszusammensetzung der geprüften Proben ist in Abhängigkeit vom Titanzusatz in Tabelle 4.2.4-1 in einer beta-Aluminiumoxidstöchiometrie aufgeführt.

Tab. 4.2.4-1 Zusammensetzung der Edukte zur Synthese von TiO_2 -dotiertem, MgO -stab. beta-Aluminiumoxid

TiO_2 -Zusatz (Gew.%)	Eduktzusammensetzung, angegeben in einer beta-Aluminiumoxidstöchiometrie
0.00	$\text{Na}_{1.553}\text{Mg}_{0.298}\text{Al}_{10.617}\text{O}_{17}$
0.25	$\text{Na}_{1.549}\text{Mg}_{0.297}\text{Al}_{10.594}\text{Ti}_{0.0188}\text{O}_{17}$
0.50	$\text{Na}_{1.545}\text{Mg}_{0.297}\text{Al}_{10.570}\text{Ti}_{0.0376}\text{O}_{17}$
0.75	$\text{Na}_{1.542}\text{Mg}_{0.297}\text{Al}_{10.546}\text{Ti}_{0.0565}\text{O}_{17}$
1.00	$\text{Na}_{1.538}\text{Mg}_{0.296}\text{Al}_{10.523}\text{Ti}_{0.0754}\text{O}_{17}$

Abbildung 4.2.4-1 zeigt zwei Temperaturprogramme (A,B), nach denen die Präparate gesintert wurden, und die Probedichte in Relation zum Titandioxidzusatz.

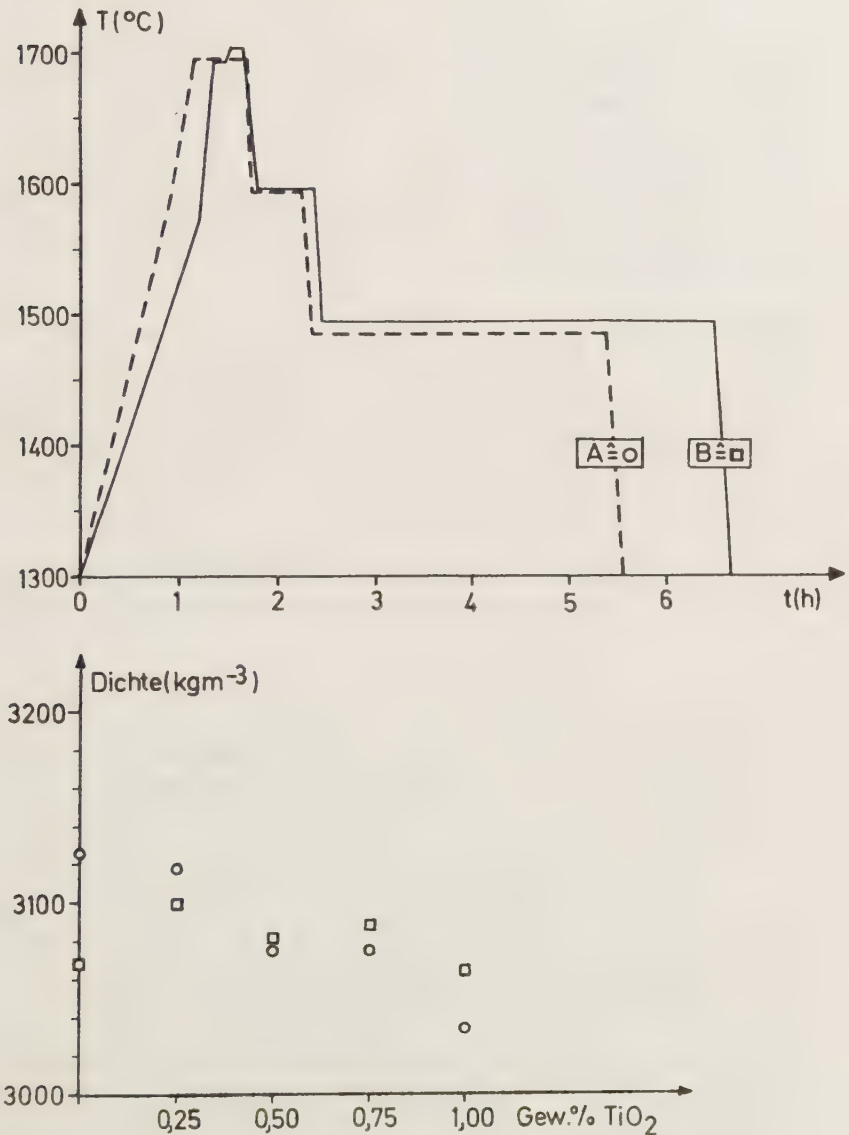


Abb. 4.2.4-1 Sinterprogramme für TiO₂-dotiertes, MgO-stab. beta-Aluminiumoxid (oben) und Abhängigkeit der Dichte vom TiO₂-Zusatz und Sinterprogramm (A ≙ ○ ; B ≙ □)

Bei der Sinterung nach Temperaturprogramm A besteht ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen dem Titandioxidgehalt der Präparate und der Dichte der Keramik. Diese nimmt mit wachsendem Titananteil im beta-Aluminiumoxid ab. Die Dichte der nach Programm B mit einer um ein Drittel gekürzten Sinterzeit bei ca. 1700°C gesinterten Proben durchläuft ein Maximum bei Titandioxidzusätzen von 0.25 bis 0.75 Gew.% TiO_2 . Proben mit einem Gehalt von 1.00 Gew.% TiO_2 weisen nach beiden Temperaturzyklen jeweils eine geringere Dichte als die titanfreien Präparate auf.

In der nächsten Versuchsserie wurde das Sinterverhalten von MgO - und Li_2O -stabilisiertem beta-Aluminiumoxid bei Dotierung mit Titandioxid untersucht. Die Ausgangszusammensetzung der geprüften Proben ist in Abhängigkeit vom Titandioxidzusatz in Tabelle 4.2.4-2 formal in einer beta-Aluminiumoxidstöchiometrie aufgeführt.

Tab. 4.2.4-2 Zusammensetzung der Ausgangsgemische zur Synthese von TiO_2 -dotiertem, MgO - und Li_2O -stab. beta-Aluminiumoxid

TiO_2 -Zusatz (Gew.%)	Eduktzusammensetzung, angegeben in einer beta-Aluminiumoxidstöchiometrie
0.00	$\text{Na}_{1.733}\text{Li}_{0.202}\text{Mg}_{0.299}\text{Al}_{10.489}\text{O}_{17}$
0.25	$\text{Na}_{1.729}\text{Li}_{0.202}\text{Mg}_{0.298}\text{Al}_{10.466}\text{Ti}_{0.0189}\text{O}_{17}$
0.50	$\text{Na}_{1.726}\text{Li}_{0.198}\text{Mg}_{0.298}\text{Al}_{10.443}\text{Ti}_{0.0379}\text{O}_{17}$
0.75	$\text{Na}_{1.721}\text{Li}_{0.198}\text{Mg}_{0.298}\text{Al}_{10.419}\text{Ti}_{0.0567}\text{O}_{17}$
1.00	$\text{Na}_{1.718}\text{Li}_{0.198}\text{Mg}_{0.297}\text{Al}_{10.396}\text{Ti}_{0.0756}\text{O}_{17}$

In Abbildung 4.2.4-2 werden zwei Temperaturprogramme (C, D) zur Sinterung der Präparate mit einer Zusammensetzung laut Tabelle 4.2.4-2 und die anschließend bestimmte Probendichte in Relation zum Titandioxidzusatz vorgestellt.

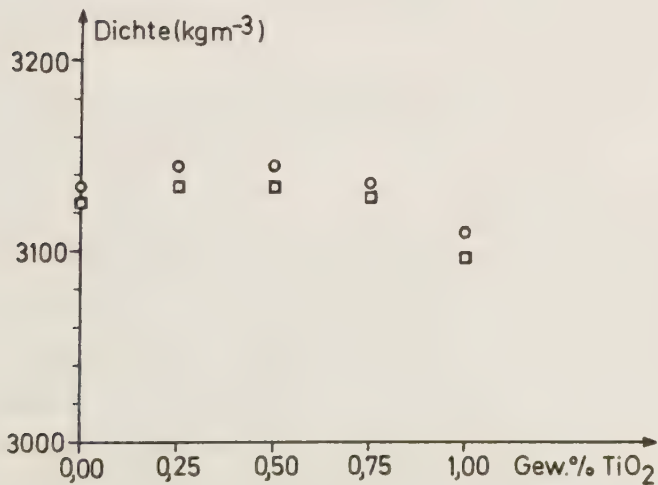
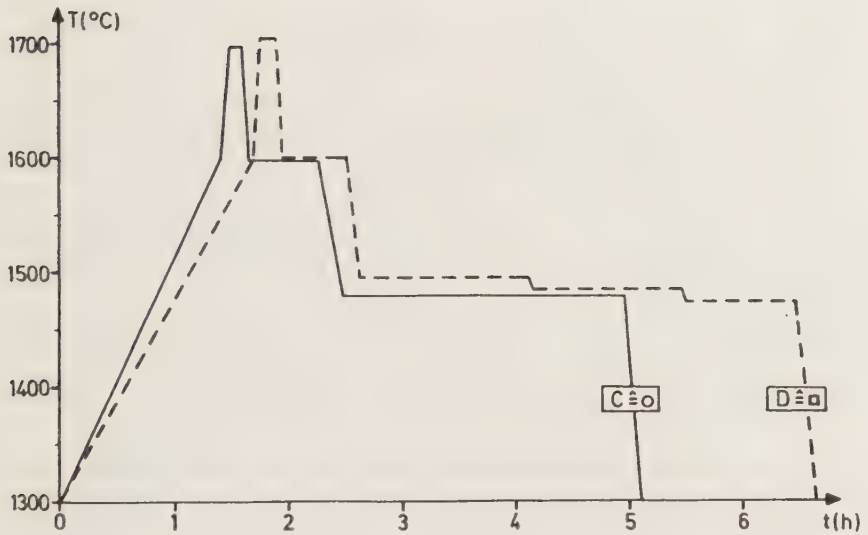


Abb. 4.2.4-2 Sinterprogramme für TiO_2 -dotiertes, MgO- und Li_2O -stabilisiertes beta-Aluminiumoxid (oben) und Abhängigkeit der Dichte vom TiO_2 -Zusatz und Sinterprogramm ($\bigcirc \hat{=}$ C ; $\square \hat{=}$ D)

Die Sinterprogramme C und D unterscheiden sich im wesentlichen nur in der Nachtemperaturzeit. Die nach Programm D behandelten Präparate wurden länger und bei höheren Temperaturen getempert. Da der zeitliche Temperaturverlauf während der Verdichtungsphase im Temperaturbereich $>1500^{\circ}\text{C}$ in beiden Fällen sehr ähnlich ist, weichen auch die Enddichten von Proben gleicher Zusammensetzung aus beiden Ofenläufen nicht signifikant voneinander ab. Unabhängig vom Temperaturprogramm durchläuft die Probendichte ein Maximum bei Zusätzen von 0.25 bis 0.50 Gew.% TiO_2 . Sie fällt im Vergleich zu den anderen Proben bei einer Zugabe von 1.00 Gew.% TiO_2 bereits deutlich ab.

In der letzten Versuchsreihe wurden die Sintereigenschaften von Li_2O -stabilisiertem beta-Aluminiumoxid bei Zusatz von Titandioxid geprüft. Die Zusammensetzung der untersuchten Synthesegemische ist in Abhängigkeit vom Titandioxidzusatz in Tabelle 4.2.4-3 in einer beta-Aluminiumoxidstöchiometrie dargestellt.

Tab. 4.2.4-3 Zusammensetzung der Proben zur Synthese von TiO_2 -dotiertem, Li_2O -stab. beta-Aluminiumoxid

TiO_2 -Zusatz (Gew.%)	Eduktzusammensetzung, angegeben in einer beta-Aluminiumoxidstöchiometrie
0.00	$\text{Na}_{1.728}\text{Li}_{0.283}\text{Al}_{10.663}\text{O}_{17}$
0.25	$\text{Na}_{1.724}\text{Li}_{0.282}\text{Al}_{10.639}\text{Ti}_{0.0188}\text{O}_{17}$
0.50	$\text{Na}_{1.720}\text{Li}_{0.282}\text{Al}_{10.616}\text{Ti}_{0.0376}\text{O}_{17}$
0.75	$\text{Na}_{1.715}\text{Li}_{0.280}\text{Al}_{10.593}\text{Ti}_{0.0565}\text{O}_{17}$
1.00	$\text{Na}_{1.712}\text{Li}_{0.278}\text{Al}_{10.570}\text{Ti}_{0.0755}\text{O}_{17}$
2.50	$\text{Na}_{1.689}\text{Li}_{0.275}\text{Al}_{10.427}\text{Ti}_{0.189}\text{O}_{17}$

Abbildung 4.2.4-3 zeigt zwei Temperaturprogramme (E,F) zur Sinterung der Präparate mit einer Zusammensetzung laut Tabelle 4.2.4-3 und die nachfolgend ermittelte Probendichte

in Relation zum Titandioxidzusatz.

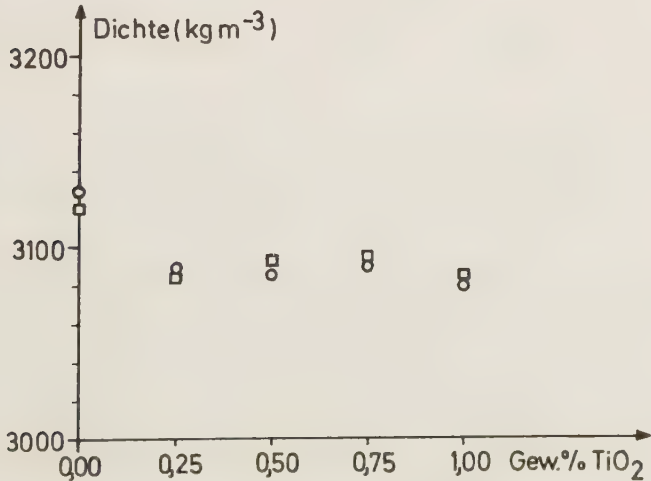
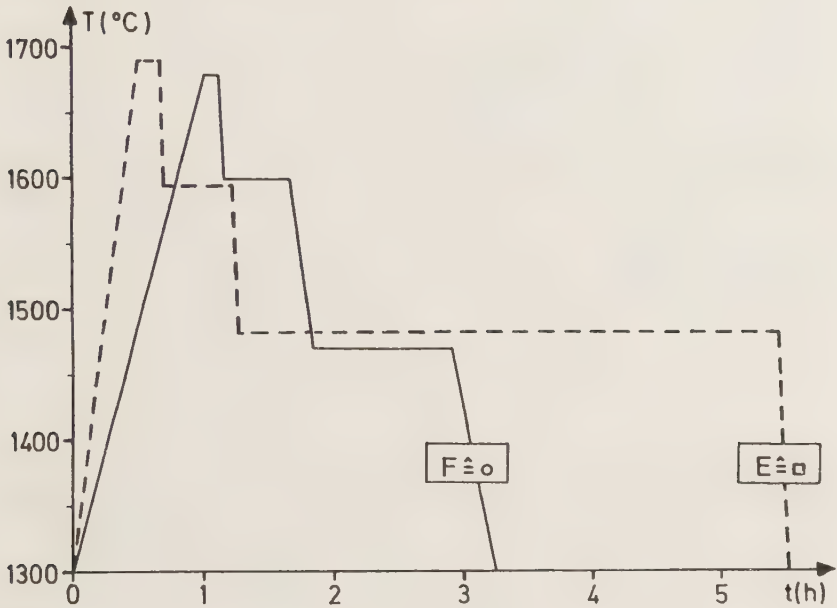


Abb. 4.2.4-3 Sinterprogramme für TiO_2 -dotiertes, Li_2O -stab. beta-Aluminiumoxid (oben) und Abhängigkeit der Dichte von TiO_2 -Zusatz und Sinterprogramm ($\square$; $\circ$)

Der zeitliche Temperaturverlauf während der Verdichtungsphase im Temperaturbereich $>1500^{\circ}\text{C}$ ist bei den Sinterprogrammen E und F sehr ähnlich. Programm E beinhaltet lediglich einen etwas steileren Temperaturanstieg in der Aufheizphase und eine um 10°C höhere Spitzentemperatur. Die für die eigentliche Sinterung unerhebliche Nachtemperzeit bei Temperaturen $<1500^{\circ}\text{C}$ wurde bei E um den Faktor vier im Vergleich zu F verlängert. Die Dichten der nach beiden Programmen gesinterten Präparate gleicher Zusammensetzung sind dementsprechend nahezu identisch. Die Enddichte der titandotierten Proben durchläuft ein kaum ausgeprägtes Maximum bei Zusätzen von 0.50 bis 0.75 Gew.% TiO_2 . Sie ist in allen Fällen kleiner als die Dichte der titanfreien Referenzproben.

Die in Kapitel 4.2.2 vorgestellten Untersuchungen über beta-Aluminiumoxid mit einem Zusatz von 2.50 Gew.% TiO_2 zeigten eine starke Abhängigkeit der Verdichtung von dem Temperaturverlauf während der Sinterung. Bei tieferen Sintertemperaturen erreichten die titanhaltigen Proben im Vergleich zu den titanfreien eine größere Dichte. Dieses Verhältnis kehrte sich bei hohen Temperaturen um. Es stellt sich nun die Frage, ob ein ähnlicher Effekt auch bei niedrigeren Zusätzen von Titandioxid beobachtbar ist.

Zur Klärung dieses Problems werden in Abbildung 4.2.4-4 drei Sinterprogramme (E, G, H) mit den für die Verdichtung relevanten Ausschnitten aus dem Temperatur-Zeitverlauf gemeinsam mit der Probendichte in Relation zum Titandioxidzusatz vorgestellt. Die drei Programme sind vom gleichen Muster und unterscheiden sich in der Form des für das Sintern entscheidenden Temperatur-Zeitsektors nur wenig. Allerdings geht die Spitzentemperatur von Programm E nach H um 70°C zurück. Für diese Betrachtung stand nur eine Li_2O -stabilisierte beta-Aluminiumoxidkeramik mit Zusätzen von 0.00 bis 0.50 Gew.% Titandioxid zur Verfügung.

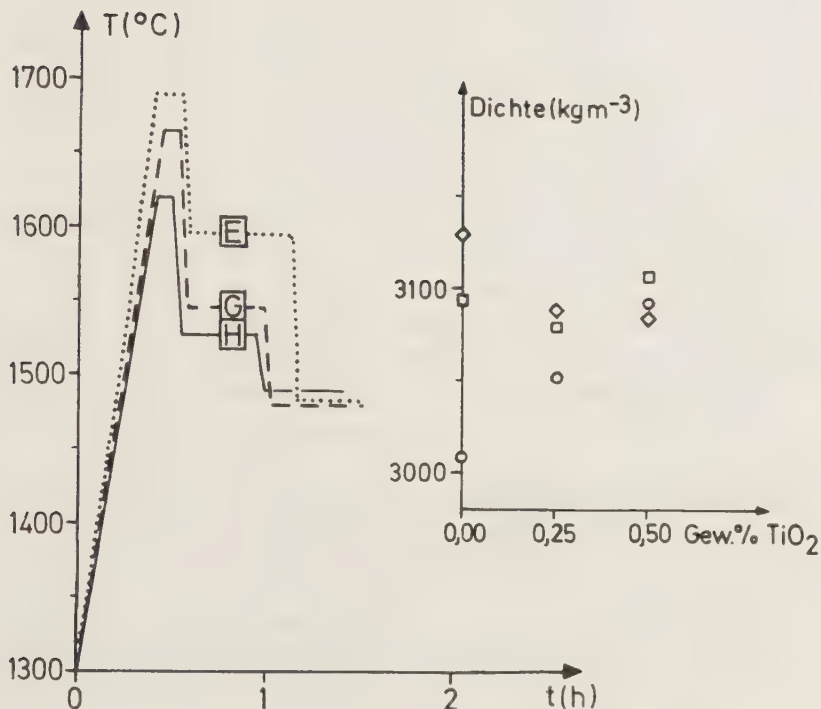


Abb. 4.2.4-4 Sinterprogramme für TiO_2 -dotiertes, Li_2O -stabilisiertes beta-Aluminiumoxid und Abhängigkeit der Dichte von TiO_2 -Zusatz und Sinterprogramm ($\underline{\text{E}} \hat{=} \diamond$; $\underline{\text{G}} \hat{=} \square$; $\underline{\text{H}} \hat{=} \circ$)

Der die Verdichtung wesentlich bestimmende Temperatur-Zeitsektor bei Temperaturen $>1500^{\circ}\text{C}$ ist bei Programm H am kleinsten. Hier ist die Dichte für die titanfreie Keramik am niedrigsten, und sie steigt dann parallel mit wachsendem Zusatz von Titandioxid an. Wird der Temperatur-Zeitsektor von Sinterprogramm H über G nach E etwa um den Faktor drei vergrößert, beobachtet man die höchste Dichte bei der titandioxidfreien Keramik. Die titanhaltigen Präparate liegen dagegen deutlich unter diesem Niveau. Die Verdichtung von polykristallinem beta-Aluminiumoxid ist also auch bei ge-

ringerem Titandioxidzusatz bei tiefen Sintertemperaturen deutlich besser. Die Probendichte titanhaltiger Systeme erreicht bei Anstieg der Temperaturen während des Sinterns schließlich einen Maximalwert, um dann im Vergleich zu den titanfreien Proben abzufallen.

Diese Ergebnisse lassen sich grundsätzlich mit dem in Kapitel 4.2.3 vorgestellten Konzept interpretieren, das eine Zersetzung von destabilisiertem, titanhaltigem β'' -Aluminiumoxid in β -Aluminiumoxid und NaAlO_2 vorschlägt. Das zumindest vorübergehend freigesetzte NaAlO_2 kann dann mit anderen Komponenten des Systems verschiedene, "tiefschmelzende" eutektische Gemische bilden. Mit dem Temperaturanstieg während des Sinterprozesses verbunden entstehen durch den sich verstärkenden Zerfall titandotierter β'' -Phasen vermehrt kurzlebige Schmelzflüsse, die die Verdichtung des polykristallinen Materials fördern.

Der bei Sinterzyklen mit hohen Spitzentemperaturen beobachtbare Abfall der Probendichte titanhaltiger Ansätze ist auf das Auftreten von Mikrorissen zurückzuführen, wie Untersuchungen der Bruchflächen der gesinterten Präparate ergaben. Die Ursache für die Ribbildung ist wahrscheinlich eine unterschiedlich starke Schrumpfung verschiedener Bereiche der Keramik während des Sinterns. Hierbei sind inhomogen verteilte, mit lokal stark schwankender Quantität auftretende Mikroschmelzen als auslösend zu betrachten.

Die Relevanz dieser Annahmen wurde durch ein Experiment bestätigt, in dem die Präparate unter gleichen Bedingungen vorbereitet und gesintert worden waren, wobei die stoffliche Natur der zugesetzten Titanverbindungen jedoch variiert worden war. Die titanhaltige Ausgangskomponente wurde dem Synthesegemisch einmal als feingemahlendes Titandioxid und dann als Lösung von Titan-tetraethanolat in absolutem Ethanol zugefügt. Der Titandioxidgehalt der Ansätze betrug dabei jeweils 2.50 Gew.%. Nach dem Sintern wurde für das mit Titan-tetraethanolat vorbereitete Präparat eine Dichte von 2900 kg m^{-3} und für das mit Titandioxid hergestellte eine Dichte

von 2500 kg m^{-3} bestimmt. Die bessere Dichte bei Dotierung mit einer Lösung von Titan-tetraethanolat beruht auf einer homogenen und feineren Titanverteilung im Synthesegemisch. Im Verlauf des Sinterprozesses sind dadurch auch die eutektischen Schmelzflüsse in den Proben gleichmäßiger verteilt. Dagegen bedingt der Zusatz als Titandioxid wegen des größeren Kornes lokale Titankonzentrationsspitzen zunächst im Oxidgemisch und nach erfolgter Reaktion auch in dem zu verdichtenden beta-Aluminiumoxidgemisch. Hiermit ist bei hohen Sintertemperaturen eine übermäßige Bildung örtlich begrenzter Schmelzflüsse verknüpft, die zu inhomogener Schrumpfung innerhalb der Keramik führt. Dadurch können Risse auftreten, die letztlich die wesentliche Ursache für die schlechte Dichte sind.

Bei hohen Sintertemperaturen wird die Dichte titandotierter beta-Aluminiumoxidkeramik nicht nur von der zugesetzten Titandioxidmenge sondern gleichzeitig auch von den zur Stabilisierung der β'' -Phase eingesetzten Oxiden Li_2O und MgO beeinflusst. Dieser Zusammenhang wird deutlich, wenn man Sinterprogramme mit möglichst ähnlichem Temperatur-Zeitverlauf mit der damit erzielbaren Dichte von Li_2O -, MgO - sowie Li_2O - und MgO -stabilisierter beta-Aluminiumoxidkeramik vergleicht. Als Beispiel werden in Abbildung 4.2.4-5 die früher bereits vorgestellten Sinterprogramme C und E gemeinsam mit den Probendichten gezeigt. Nach Programm C wurde titandotierte Keramik mit Lithium- und Magnesiumstabilisierung und nach Programm E nur mit Lithiumstabilisierung gesintert.

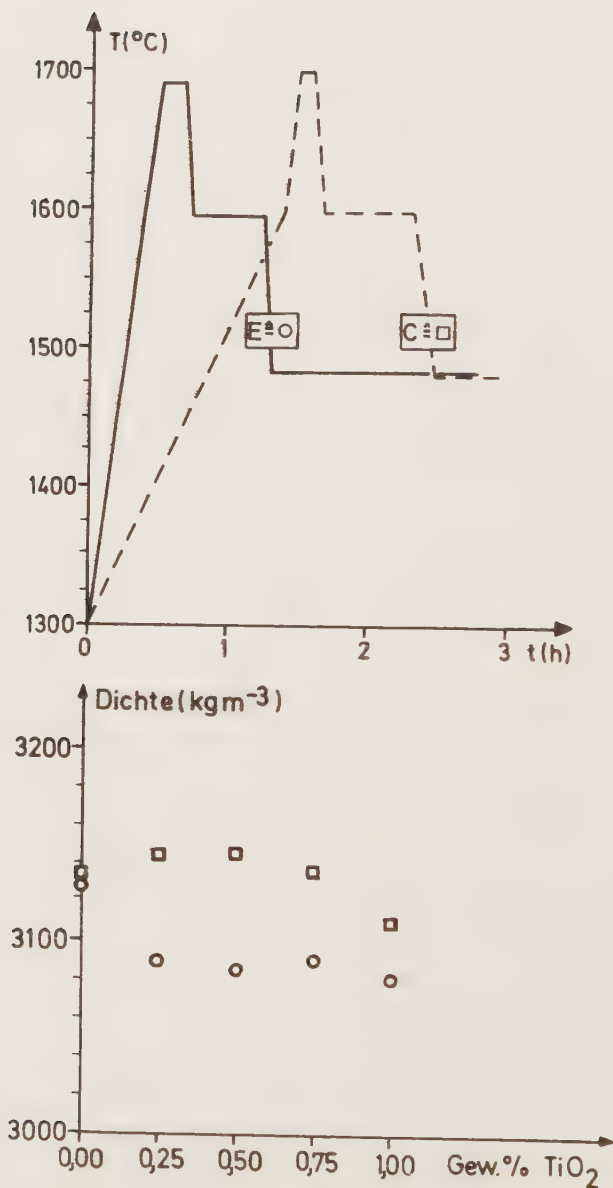


Abb. 4.2.4-5 Sinterprogramm C für TiO_2 -dotierte, Li_2O - und MgO -stab. beta-Aluminiumoxide und Sinterprogramm E für TiO_2 -dotierte, Li_2O -stab. beta-Aluminiumoxide, sowie Abhängigkeit der Probendichte von Sinterprogramm und TiO_2 -Zusatz ($\square \hat{=} \text{C}$; $\circ \hat{=} \text{E}$)

Titandotiertes, ausschließlich lithiumoxidstabilisiertes beta-Aluminiumoxid reagiert bei hohen Sintertemperaturen in Hinblick auf eine Reduzierung der Dichte wesentlich empfindlicher als beta-Aluminiumoxid, das auch Magnesiumoxid enthält. Abbildung 4.2.4-5 dokumentiert hierzu deutlich den Abfall der Probendichte von lithiumhaltiger beta-Aluminiumoxidkeramik im Vergleich zu der lithium- und magnesiumhaltigen Keramik. Magnesiumoxid steuert offenbar dem Einfluß von Titandioxid entgegen, das zwar eine raschere Verdichtung des polykristallinen Materials bewirkt, aber auch das Risiko einer Rißbildung durch inhomogene Schrumpfung in der Keramik beträchtlich erhöht. Dieses Verhalten von Magnesiumoxid ist auf seine bereits in Kapitel 4.2.1 erwähnte, hemmende Wirkung auf die Mobilität der Korngrenzen in aluminiumoxidhaltigen Stoffsystemen zurückzuführen.

Die in den Kapiteln 4.2.2 und 4.2.4 vorgestellten, experimentellen Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß es möglich sein könnte, unter Einhaltung noch genau zu bestimmender Sinterbedingungen ein besseres Sinterverhalten von beta-Aluminiumoxid durch den Zusatz von Titandioxid zu erreichen. Dazu bedarf es auch einer sorgfältigen Abstimmung der zugefügten Titandioxidmenge auf die zur Stabilisierung der β'' -Phase eingesetzten Komponenten Li_2O und MgO .

Neben der Erzielung einer möglichst hohen Dichte ist ein weiteres Ziel aller Sinterprozesse die Ausbildung einer günstigen Gefügestruktur in der Keramik. Dieser wichtige Aspekt zur Beurteilung von Titandioxidzusätzen wird nachfolgend in Kapitel 4.2.5 abgehandelt.

4.2.5. Die Mikrostruktur von beta-Aluminiumoxidkeramik bei Dotierung mit Titandioxid

Beta-Aluminiumoxidkristalle sind entlang der Leitungsebenen relativ leicht spaltbar. Trotzdem läßt sich aus polykristallinem Material unter der Voraussetzung eines gleichförmig feinkristallinen Gefüges eine zufriedenstellende mechanische Festigkeit von beta-Aluminiumoxidkeramik erreichen.

Durch eine geringe Kristallitgröße wird allerdings der Widerstand der Keramik negativ beeinflusst. Die Korngrenzen tendieren nämlich zu einem höheren ionischen Widerstand als das Korn selbst. Im Vergleich zu den Verhältnissen im Einkristall ist der Weg der Ionen wesentlich schwieriger, wenn sie im Elektrolyt von Kristall zu Kristall wandern.

Verschiedene Autoren (90,91,75,106) haben Sinterverfahren entwickelt und beschrieben, durch die sich eine günstige Mikrostruktur in der Keramik ausbildet. Bei allen Sinterprozessen muß dabei ein sinnvoller Kompromiß zwischen der Forderung einer hohen Leitfähigkeit und der einer guten mechanischen Festigkeit gesucht werden.

Bei allen Sintermethoden gilt ein besonderes Augenmerk der Verhinderung des bei beta-Aluminiumoxid häufig auftretenden, übermäßig starken Kornwachstums. Dadurch entsteht ein Gefüge mit rekristallisierten, stark vergrößerten Kristalliten, die in eine feinkörnige Matrix eingebettet sind. Dies führt zu einer sehr geringen Bruchfestigkeit der Keramik.

Zur Klärung der Korngrößenverteilung in titandotierter beta-Aluminiumoxidkeramik wurden mit 2.50 Gew.% Titandioxid versetzte Proben von gesintertem, Li_2O - und MgO -stabilisiertem beta-Aluminiumoxid am Rasterelektronenmikroskop untersucht. Das erste geprüfte Präparat war 11 min bei 1570°C und 25 min bei 1525°C gesintert und anschließend bei Temperaturen kleiner 1500°C getempert worden, wobei dieser Temperaturbereich für das Kornwachstum nicht mehr relevant ist.

Zunächst zeigt Abbildung 4.2.5-1 jedoch exemplarisch eine Bruchfläche dieser Probe. In der Aufnahme sind mehrere, bei Titandioxidzusatz typischerweise oft auftretende Risse erkennbar. Diese Rißbildung ist meist für die niedrigere Dichte titandotierter beta-Aluminiumoxidkeramik verantwortlich.



200 μm

Abb. 4.2.5-1 Bruchfläche einer Li_2O - und MgO -stabilisierten beta-Aluminiumoxidkeramik, dotiert mit 2.50 Gew.% Titandioxid

Die beiden kleineren Spalte haben eine Breite bis zu $30\text{ }\mu\text{m}$ und eine Länge bis zu $200\text{ }\mu\text{m}$. Der große Riß hat eine Gesamtlänge von über $500\text{ }\mu\text{m}$. Er wird außerdem durch zwei, durchschnittlich $10\text{ }\mu\text{m}$ bis $20\text{ }\mu\text{m}$ starke, aus feinkristallinem beta-Aluminiumoxid bestehende Brücken in drei Segmente unterschiedlicher Länge unterteilt. Die Lage der Risse läßt eine Orientierung in einer bestimmten Vorzugsrichtung nicht erkennen, da ein Riß nahezu senkrecht zu den beiden anderen verläuft. Somit können Textureffekte in den Proben durch das angewandte Preßverfahren weitestgehend ausgeschlossen werden. Die in der Bruchfläche erkennbaren Poren haben eine runde bis ovale Form und einen Durchmesser bis zu $30\text{ }\mu\text{m}$.

Die nachfolgende Abbildung 4.2.5-2 gewährt nun direkt Einblick in die Korngrößenverteilung der Keramik. Aus der Aufnahme ist zu entnehmen, daß jegliche Anzeichen für ein übermäßig starkes Kornwachstum fehlen.



Abb. 4.2.5-2 Bruchfläche einer Li_2O - und MgO -stabilisierten beta-Aluminiumoxidkeramik, dotiert mit 2.50 Gew.% Titandioxid

Die Korngröße der beta-Aluminiumoxidkristallite bewegt sich im Durchschnitt zwischen $1.5\text{ }\mu\text{m}$ und $3.0\text{ }\mu\text{m}$ und überschreitet diese Werte nur in Ausnahmefällen um den Faktor drei bis vier. Die in Richtung der kristallographischen c-Achse gemessene Kristallitdicke pendelt meist zwischen $0.2\text{ }\mu\text{m}$ und $2.5\text{ }\mu\text{m}$ und erreicht selten $4\text{ }\mu\text{m}$ bis $5.5\text{ }\mu\text{m}$. Morphologisch betrachtet handelt es sich bei diesen Kristalliten um relativ dünne Plättchen, die häufig eine hexagonale Symmetrie zeigen (Abbildung 4.2.5-3).

Das bei Zusatz von Titandioxid ausgebildete Gefüge würde, von der Verteilung der Korngrößen aus gesehen, gute Voraus-



Abb. 4.2.5-3 Morphologie der Kristallite in Li_2O - und MgO -stabilisierter beta-Aluminiumoxidkeramik, dotiert mit 2.50 Gew.% Titandioxid

setzungen für eine Keramik mit hoher mechanischer Festigkeit bieten, sofern das Problem der Schrumpfungsrisse beseitigt werden könnte.

Allerdings ist noch zu prüfen, ob sich das Erscheinungsbild des Gefüges durch einen Übergang zu höheren Sintertemperaturen und längeren Sinterzeiten verändert. Deshalb wurde eine weitere Probe mit gleicher Ausgangszusammensetzung untersucht. Sie wurde 7 min bei 1615°C und 50 min bei 1540°C gesintert und bei Temperaturen $< 1500^\circ\text{C}$ nachgetempert. Die Korngrößenverteilung in diesem Präparat hat sich kaum verändert (Abbildung 4.2.5-4), und man findet im wesentlichen Kristallite mit Durchmessern von $1\text{ }\mu\text{m}$ bis $8\text{ }\mu\text{m}$ und Dicken von $0.2\text{ }\mu\text{m}$ bis $2.5\text{ }\mu\text{m}$. Allerdings werden nun gelegentlich, d.h. in einer Fläche von $500\text{ }\mu\text{m}^2$ etwa zehn, stärker gewachsene Kristallite angetroffen. Diese haben eine Länge von $40\text{ }\mu\text{m}$ bis $60\text{ }\mu\text{m}$ und eine Dicke von $10\text{ }\mu\text{m}$ bis $20\text{ }\mu\text{m}$. Sie enthalten ferner Poren mit einem Durchmesser bis zu $2\text{ }\mu\text{m}$, und sie besitzen keine auffallende Feinstruktur.



20μm

Abb. 4.2.5-4 Vereinzelt auftretender, stärker gewachsener Kristallit in feinkristalliner Matrix; Ausschnitt aus der Bruchfläche einer Li_2O - und MgO -stabilisierten beta-Aluminiumoxidkeramik, dotiert mit 2.50 Gew.% Titandioxid

Die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung von gesintertem, titandotiertem beta-Aluminiumoxid zeigen, daß ein unerwünscht starkes Kornwachstum während des Sinterprozesses offenbar nicht durch den Zusatz von Titandioxid gefördert wird. Vergleicht man β -Phase und β'' -Phase in Hinblick auf ihre Tendenz zu übermäßigem Kornwachstum, so neigt nach Bugden und Duncan (106) speziell die β'' -Phase dazu. Es besteht nun die Möglichkeit, daß auch das Kristallitwachstum der β'' -Phase begrenzt wird, wenn diese Phase durch eine Dotierung des Spinellblocks mit vierwertigen Titanionen nicht mehr ausreichend stabilisiert wird.

Das folgende Kapitel ist den Ergebnissen aus den elektrischen Meßreihen gewidmet. Dabei wird der Zusammenhang zwischen der Titandotierung und dem spezifischen Widerstand und der Aktivierungsenergie für die Ionenleitung untersucht.

4.3. Der Einfluß von Titandioxid auf den spezifischen Widerstand und die Aktivierungsenergie der Ionenleitung von beta-Aluminiumoxid

4.3.1. Vorbemerkungen

Der in diesem Kapitel diskutierte spezifische Widerstand wurde aus dem Reziprokwert der gemessenen Leitfähigkeit unter Einbeziehung der Probengeometrie berechnet.

Die elektrische Leitfähigkeit der gesinterten Keramik wurde mit einer Wechselstrommethode mit ionisch blockierenden Elektroden und festgehaltener Meßfrequenz bestimmt. Meßzelle, Meßanordnung, Probenvorbereitung und Durchführung der Messung wurden in Kapitel 3.2.3 bereits ausführlich beschrieben. Das zur Verfügung stehende Meßverfahren ermöglichte es nicht, Aussagen über den Anteil der Korngrenzen und des Korns am Gesamtwiderstand oder über kapazitive Effekte zu machen.

Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Proben von der Temperatur wurde in dem Temperaturbereich Raumtemperatur bis 400°C bestimmt. Die Meßpunkte wurden schwerpunktmäßig zwischen 250°C und 400°C aufgenommen.

Die Aktivierungsenergie E_a für die Natriumionenleitung wurde aus der Steigung der Geraden bestimmt, die aus der Auftragung des natürlichen Logarithmus vom Produkt spezifische Leitfähigkeit mal Temperatur gegen die reziproke Temperatur resultiert.

Der Herstellungsprozeß für die titandotierte beta-Aluminiumoxidkeramik konnte nicht soweit optimiert werden, daß die Proben nach dem Sintern eine Dichte von mindestens 97% der Theorie zeigten. Ursachen für die schlechte Dichte waren eine zu hohe Porosität oder die bereits diskutierten Schrumpfrisse in der Keramik. Auf Grund dieser Probleme war keine ausreichende Standfestigkeit der beta-Aluminiumoxidkeramik

bei Kontakt mit geschmolzenem Natrium als Elektrodenmaterial für eine Gleichstrommessung zu erwarten. Es wurde deshalb auf dieses experimentell aufwendige Verfahren verzichtet.

4.3.2. Spezifischer Widerstand und Aktivierungsenergie der Ionenleitung von polykristallinem beta-Aluminiumoxid in Relation zum Titandioxidzusatz

Es wurden drei beta-Aluminiumoxidsysteme mit unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht. Zur Stabilisierung der β'' -Phase wurden entweder Li_2O , MgO oder Li_2O und MgO eingesetzt. Titandioxid wurde in Größenordnungen von jeweils 0.25, 0.50, 0.75, 1.00 und im Ausnahmefall 2.50 Gewichtsprozent zugemischt.

Die in einer beta-Aluminiumoxidstöchiometrie dargestellte Zusammensetzung der Synthesegemische wurde für alle hier diskutierten Proben bereits in Kapitel 4.2.4 aufgeführt (siehe dazu die Tabellen 4.2.4-1 bis 4.2.4-3). Alle Präparate wurden nach dem üblichen Syntheschema (siehe Kapitel 3.1) hergestellt. Die experimentelle Durchführung der Titandotierung wurde in Kapitel 4.2.4 beschrieben.

Zur Wahrung der Übersichtlichkeit werden nur die spezifischen Probenwiderstände bei den Meßtemperaturen 300°C und 350°C in die Diskussion miteinbezogen, zumal in diesem Temperatursektor auch der Arbeitsbereich der Natrium-Schwefel-Zelle liegt. Da die thermische Behandlung der Präparate die elektrischen Eigenschaften der Keramik beeinflußt (siehe Kapitel 4.2.1), wird es nützlich sein, zur Bewertung der Meßergebnisse die Sinterprogramme mit heranzuziehen.

Zunächst wurde ein MgO -stabilisiertes beta-Aluminiumoxidsystem untersucht. Dazu zeigen die Abbildungen 4.3.2-1 bis 4.3.2-4 die Sinterprogramme (A,B), den spezifischen Widerstand bei 300°C und 350°C und die Aktivierungsenergie, jeweils in Abhängigkeit vom Titandioxidzusatz.

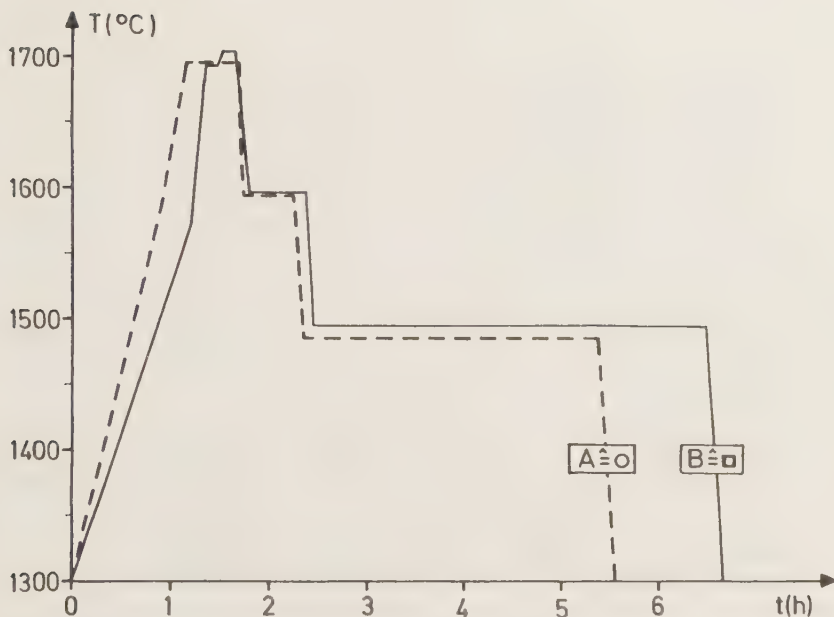


Abb. 4.3.2-1 Sinterprogramme A, B für MgO-stabilisiertes beta-Aluminiumoxid, dotiert mit Titandioxid

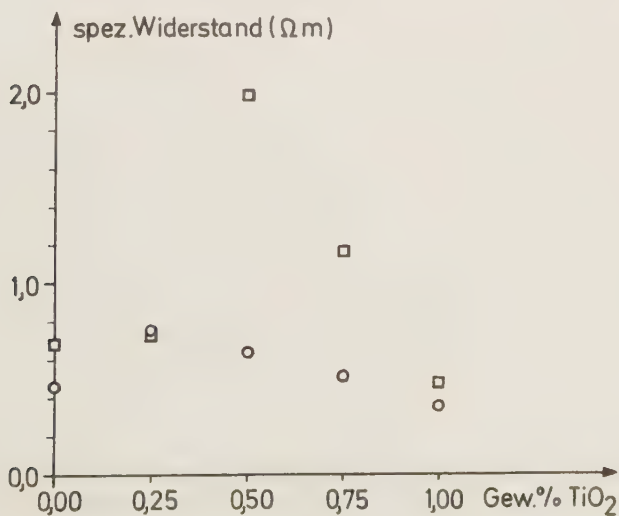


Abb. 4.3.2-2 Spezifischer Widerstand bei 300°C von MgO-stabilisiertem beta-Aluminiumoxid in Abhängigkeit vom Titandioxidzusatz und Sinterprogramm (A ≙ ○ ; B ≙ □)

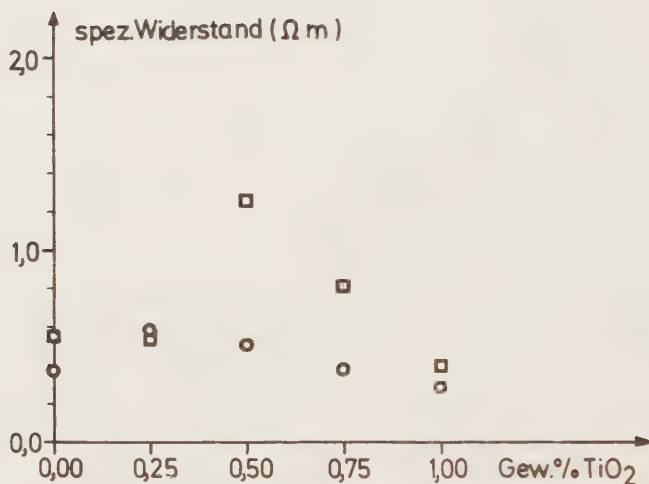


Abb. 4.3.2-3 Spezifischer Widerstand bei 350°C von MgO -stabilisiertem beta-Aluminiumoxid in Abhängigkeit vom Titandioxidzusatz und Sinterprogramm (A: $\circ$; B: $\square$)

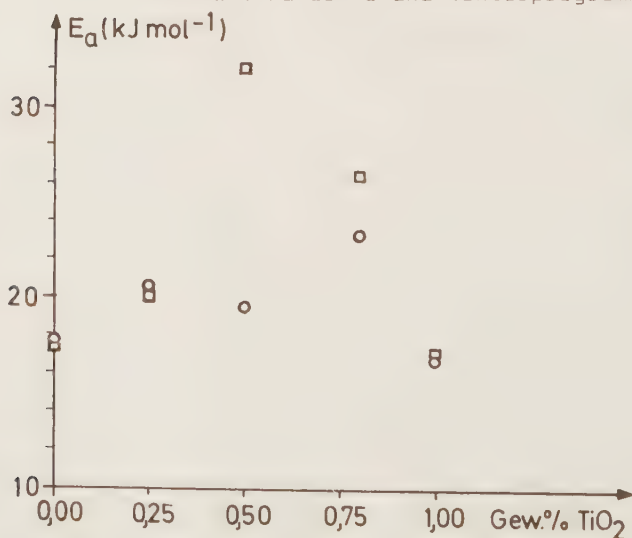


Abb. 4.3.2-4 Aktivierungsenergie d. Ionenleitung von MgO -stabilisiertem beta-Aluminiumoxid in Abhängigkeit vom Titandioxidzusatz und Sinterprogramm (A: $\circ$; B: $\square$)

In der Versuchsreihe mit magnesiumoxidstabilisiertem beta-Aluminiumoxid treten die niedrigsten Werte für den spezifischen Widerstand der gesinterten Keramik sowohl bei den titanfreien als auch bei den mit 1.00 Gew.% Titandioxid am höchsten dotierten Proben auf. Der Widerstand erreicht nach der Sinterung mit Programm A ein wenig ausgeprägtes Maximum bei einem Titandioxidzusatz von 0.25 Gew.%. Bei Anwendung von Sinterprogramm B findet man deutlich erkennbar den höchsten Widerstandswert bei einer Dotierung mit 0.50 Gew.% Titandioxid. Die Aktivierungsenergie für die Ionenleitung liegt durchwegs höher als der Literaturwert mit 14.5 kJ mol^{-1} . Sie zeigt in Relation zu der zugesetzten Titanmenge speziell bei B einen ähnlichen Verlauf wie der spezifische Widerstand.

Die durch eine Sinterung nach A im Vergleich mit B beobachtbare Abnahme des Widerstandes der titanfreien Probe ist durchaus plausibel. Wie bereits früher mehrfach angesprochen, erfordert das schwer zu verdichtende beta-Aluminiumoxid sehr hohe Sintertemperaturen. Eine ungenügende Verdichtung durch zu kurze Sinterprozesse hat einen schlechten Kontakt der einzelnen Kristallite zur Folge. Hierdurch wächst zwangsläufig der Korngrenz Widerstand und damit gekoppelt der Gesamtwiderstand. Bei A wirken sich nun der wesentlich größere, sinteraktive Temperatur-Zeitsektor bei Temperaturen $> 1500^{\circ}\text{C}$ und die Verlängerung der Sinterzeit um ca. 50% bei etwa 1700°C positiv aus. Hieraus ergibt sich ein kleinerer Widerstand und eine größere Dichte (Abbildung 4.2.4-1) der Probe als nach einer Behandlung mit Temperaturprogramm B. Die einstündige Verlängerung der Nachtemperzeit bei Temperaturen $< 1500^{\circ}\text{C}$ in Programm B spielt keine meßbare Rolle für die elektrischen Eigenschaften.

Der im Vergleich zur titanfreien Keramik noch niedrigere Widerstand bei einer Dotierung mit 1.00 Gew.% Titandioxid entspricht zunächst nicht der Erwartung. In Kapitel 4.2.3 wurde nämlich bereits gezeigt, daß im Verlauf des Sinterns in Gegenwart vierwertiger Titanionen in dem aus β - und β'' -Phase bestehenden, zweiphasigen System der Anteil der

schlechter leitenden β -Phase zu Lasten der β' -Phase zunimmt. Dies müsste über die Probe gemittelt zu einer Herabsetzung der intrakristallinen Natriumleitfähigkeit führen. Der Korngrenz Widerstand sollte neben dem Kornwiderstand eigentlich ebenfalls erhöht sein. Die mit 1.00 Gew.% Titandioxid dotierte Probe zeigte nämlich besonders auffallend bei Sinterprogramm A mit 3034 kg m^{-3} eine deutlich kleinere Dichte als die titanfreie Keramik mit 3125 kg m^{-3} . Es wurde aber bereits in Kapitel 4.2.3 erläutert, daß bei titandotierten Präparaten eine niedrige Probendichte nicht auf eine unzureichende Verdichtung sondern auf eine während des Sinterns auftretende Bildung von Mikrorissen durch inhomogenes Schrumpfen zurückzuführen ist. Nimmt man nun an, daß die in der Keramik vorhandenen Risse von gut gesinterten Leitungswegen für die Natriumionen mit einem geringen Widerstand an den Korngrenzen umgeben sind, lassen sich der kleine spezifische Widerstand und die relativ geringe Aktivierungsenergie trotz der schlechten Probendichte verstehen.

Für die Deutung der Änderungen des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit vom Titandioxidgehalt, d.h. des Anstiegs der Meßwerte bis zu einer Dotierung in Höhe von 0.25 Gew.% (A) und 0.50 Gew.% (B) TiO_2 und des anschließenden Abfalls bis zu einem Zusatz von 1.00 Gew.% (A,B) TiO_2 , spielt die thermische Instabilität titanhaltiger, natriumreicher β' -Phasen eine wichtige Rolle. Wie in Kapitel 4.2.3 bereits diskutiert, können durch den Einbau von Ti^{4+} -Ionen in den Spinellblock von beta-Aluminiumoxid entsprechend weniger Natriumionen in den Leitungsebenen stabilisiert werden. Durch die Titanionen wird der die β' -Phase festigende Effekt der Li^+ - und Mg^{2+} -Ionen zumindest zum Teil kompensiert. Die titandotierten β' -Phasen können sich somit in ihrem Verhalten, trotz der Gegenwart von Lithium- oder Magnesiumionen, den nicht stabilisierten β' -Phasen angleichen. Derartige β' -Phasen können sich dann bei hohen Temperaturen während des Sinterns, in Umkehrung der Bildungsreaktion, in titanhaltige natriumarme β -Phasen und NaAlO_2 zersetzen.

Das freigesetzte NaAlO_2 kann in einem relativ langsam verlaufenden Prozeß mit beta-Aluminiumoxidphasen anderer Stöchiometrie unter Bildung thermisch stabilerer Folgeprodukte weiterreagieren. Werden der Sinterprozeß oder das Nachtempern bei 1300°C bis 1500°C abgebrochen, wird die NaAlO_2 verbrauchende Reaktion ebenfalls gestoppt, und es kann nicht abreagierte NaAlO_2 übrigbleiben.

NaAlO_2 hat nun bei Temperaturen von 300°C bis 400°C einen um mindestens drei Zehnerpotenzen höheren spezifischen Widerstand als beta-Aluminiumoxid. Man kann NaAlO_2 im Vergleich mit beta-Aluminiumoxid als Isolator gegenüber einem Natriumionenstrom auffassen. Wird nun NaAlO_2 als diskrete Phase zwischen beta-Aluminiumoxidkristalliten eingelagert oder werden beta-Kristallite teilweise von NaAlO_2 in dünner Schicht überzogen, so kann die interkristalline Natriumionenwanderung und der Austritt der Natriumionen aus den Leitungsebenen gehemmt werden. Damit müßte der Korngrenzwiderstand gemeinsam mit dem Gesamtwiderstand anwachsen.

Die vom Titangehalt beeinflusste und meist parallel zum Widerstand verlaufende Änderung der Aktivierungsenergie wird besonders gut bei nach Temperaturprogramm B gesinterten Präparaten erkennbar. Sie ist ein weiterer Beleg für eine Behinderung der Natriumionenbewegung in unterschiedlicher Größenordnung.

Der spezifische Widerstand titandotierter Präparate wird unter anderem direkt von der Konzentration des freigesetzten, als interkristalline Phase vorhandenen Natriumaluminats und nur mittelbar vom Titandioxidzusatz bestimmt. Die Spitzenwerte des Widerstandes sollen mit der jeweils höchsten Natriumaluminatkonzentration in der Probe verbunden sein. Um die Widerstandsmaxima bei einer Dotierung mit 0.25 Gew.% (A) und mit 0.50 Gew.% (B) Titandioxid verstehen zu können, wird dieses Problem kurz an Hand der Kinetik von zwei gekoppelten Reaktionen als Modellsystem diskutiert.

Thermisch instabile, titanhaltige β'' -Aluminiumoxidphasen disproportionieren in einer Reaktion mit der Geschwindigkeitskonstante k_1 in die beiden Komponenten NaAlO_2 und β -Aluminiumoxid. Das freigesetzte NaAlO_2 reagiert mit der Geschwindigkeitskonstante k_2 in einer Folgereaktion mit titanfreien oder titanarmen β -Phasen unter Bildung stabilerer Produkte ab. Die Konstante k_2 sollte von der Höhe der Titandotierung weitgehend unabhängig sein. Die Größe k_1 wird dagegen von der zugesetzten Titandioxidmenge deutlich beeinflusst. Die Zerfallskonstante k_1 wird mit dem Anstieg der Titankonzentration im Spinellblock von β'' -Aluminiumoxid anwachsen, d.h. die Zersetzung in NaAlO_2 und β -Aluminiumoxid wird beschleunigt.

Die für das Erreichen der maximalen Konzentration eines Zwischenproduktes, hier Natriumaluminat, erforderliche Reaktionszeit hängt bei zwei gekoppelten Reaktionen von dem Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten ab. Ist beispielsweise das Verhältnis k_2 zu k_1 groß, d.h. die Zerfallreaktion ist relativ langsam, so durchläuft die Konzentration des Zwischenproduktes ein flaches Maximum nach einer vergleichsweise langen Reaktionszeit. Die aktuelle Konzentration von interkristallinem NaAlO_2 in einer Probe wird zu einem bestimmten Zeitpunkt des Sinterprozesses maßgeblich beeinflusst von der Stabilität der titandotierten β'' -Phasen, die wiederum vom Titangehalt des Spinellblocks abhängt.

Auf Grund solcher einfachen Überlegungen wird es verständlich, daß der größte auftretende Widerstand keinesfalls an die Proben mit der höchsten Titandotierung gebunden sein muß. Hier kann nämlich die Disproportionierung thermisch instabiler β'' -Aluminiumoxidphasen in β -Aluminiumoxid und Natriumaluminat weitgehend abgeschlossen und das Zwischenprodukt Natriumaluminat verbraucht worden sein. Wurden die Proben mit wenig Titandioxid dotiert, ist die Zerfallskonstante der β'' -Aluminiumoxidphasen entsprechend kleiner, woraus sich ein späteres Eintreffen der Konzentrations-

spitze von Natriumaluminat ergibt.

Die nach Temperaturprogramm B gesinterten Proben zeigen im Vergleich zu nach A behandelten Präparaten einen zum Teil deutlich erhöhten spezifischen Widerstand bei Zusätzen von 0.50 Gew.% bis 1.00 Gew.% Titandioxid. Die Ursache für dieses abweichende Verhalten läßt sich unter Anwendung des vorgehend skizzierten Modells verstehen. Bei Sinterprozeß B ist der Temperatur-Zeitsektor bei Temperaturen oberhalb von 1600°C um ca. ein Drittel im Vergleich zu A verkleinert. Nach Beendigung des Sinterns (durch Absenken der Temperatur auf Werte $< 1500^{\circ}\text{C}$) war bei B eine vergleichsweise höhere Restkonzentration thermisch instabiler β'' -Phasen vorhanden. Diese β'' -Phasen zersetzten sich dann weiterhin während des Nachtemperns auf Grund der hohen Temperaturen von 1495°C . Dadurch blieb in diesen Proben die interkristalline NaAlO_2 -Konzentration auf einem hohen Niveau.

Als nächstes Stoffsystem wurde ein MgO - und Li_2O -stabilisiertes beta-Aluminiumoxid untersucht. Hierzu zeigen die Abbildungen 4.3.2-5 bis 4.3.2-8 die Sinterprogramme (C, D), sowie den spezifischen Widerstand bei 300°C und 350°C und die Aktivierungsenergie, jeweils in Abhängigkeit vom Titandioxidzusatz.

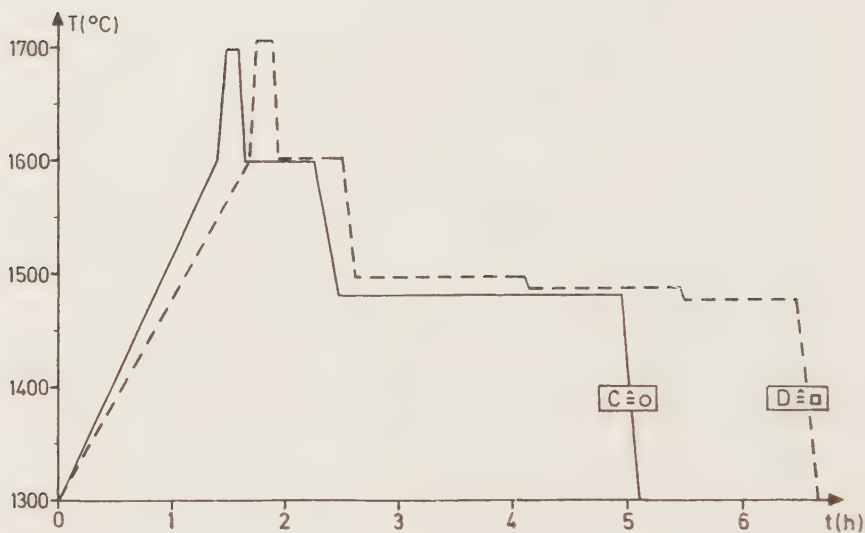


Abb. 4.3.2-5 Sinterprogramme C, D für MgO- und Li₂O-stabilisiertes beta-Aluminiumoxid, dotiert mit TiO₂

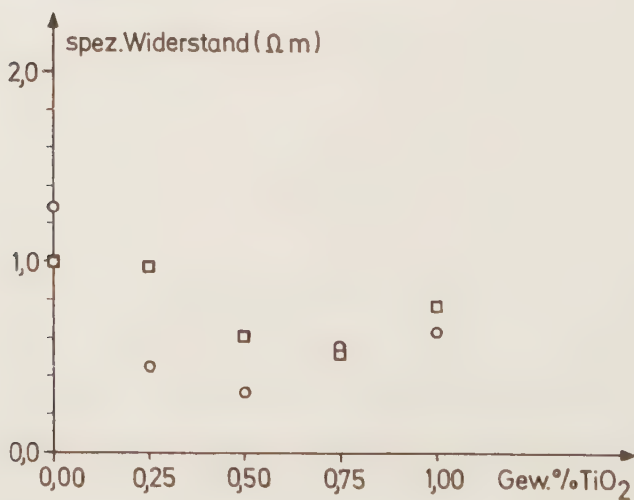


Abb. 4.3.2-6 Spezifischer Widerstand bei 300°C von MgO- und Li₂O-stabilisiertem beta-Aluminiumoxid in Abhängigkeit vom TiO₂-Zusatz und Sinterprogramm (C ≙ o ; D ≙ □)

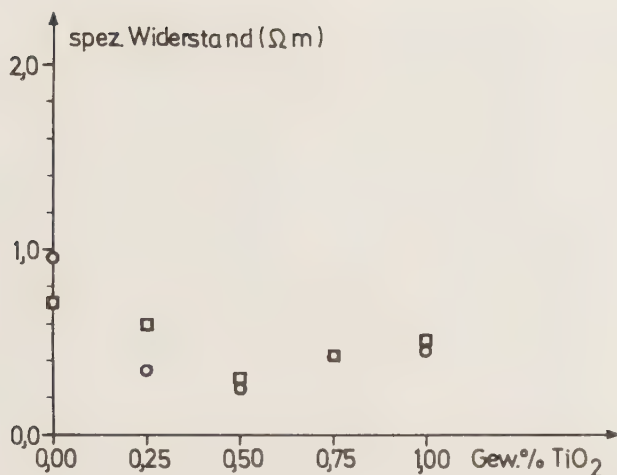


Abb. 4.3.2-7 Spezifischer Widerstand bei 350°C von MgO - und Li_2O -stab. beta-Aluminiumoxid in Abhängigkeit vom TiO_2 -Zusatz und Sinterprogramm (○; □)

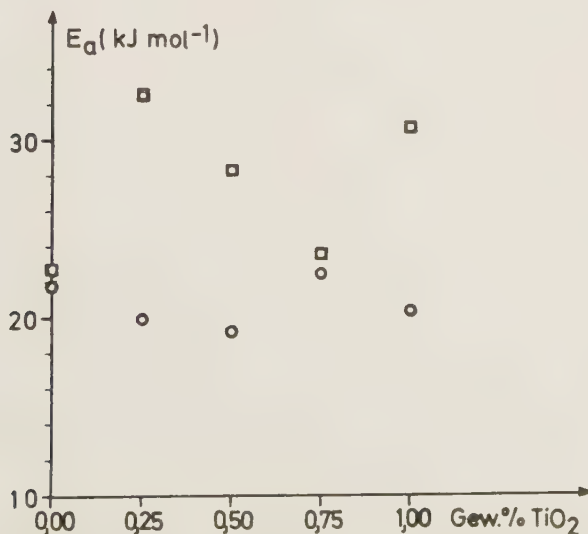


Abb. 4.3.2-8 Aktivierungsenergie d. Ionenleitung von MgO - und Li_2O -stabilisiertem beta-Aluminiumoxid in Abhängigkeit vom TiO_2 -Zusatz und Sinterprogramm (○; □)

Der spezifische Widerstand der gesinterten magnesium- und lithiumoxidstabilisierten beta-Aluminiumoxidkeramik erreicht bei der Meßtemperatur 300°C in Abhängigkeit vom Sinterprogramm seinen Minimalwert bei Zusätzen von 0.50 (C) und 0.75 (D) Gew.% Titandioxid. Der hier beobachtete Verlauf des Widerstandes in Relation zum zugefügten Titandioxidanteil entspricht weitgehend dem bereits in Abbildung 4.2.4-2 vorgestellten Verhalten der Probenstücke, die ihr Maximum bei Zusätzen von 0.25 bis 0.50 Gew.% erreicht. Man findet also bei einer Dotierung mit 0.50 Gew.% Titandioxid sowohl eine hohe Dichte als auch einen niedrigen Widerstand der Keramik.

In dem hier diskutierten beta-Aluminiumoxidsystem verhält sich der spezifische Widerstand in Abhängigkeit vom Titangehalt vollständig anders wie in den vorgehend geprüften MgO-stabilisierten beta-Aluminiumoxidpräparaten. Dort wurden bei einem Zusatz von 0.25 (A) und 0.50 (B) Gew.% Titandioxid statt der niedrigsten jeweils die höchsten Widerstandswerte in der Meßserie (siehe z.B. Abb. 4.3.2-2) gefunden. Zum Verständnis dieses unterschiedlichen Verhaltens ist es notwendig, die Stöchiometrie der Stoffsysteme dahingehend zu überprüfen, ob in die Leitungsebenen zusätzlich aufgenommene Natriumionen durch den Einbau von Lithium- oder Magnesiumionen verschieden gut stabilisiert sein könnten. Hierzu sind in Tabelle 4.3.2-1 neben der, sich aus der Einwaage der Edukte ergebenden, Stöchiometrie der titanfreien beta-Aluminiumoxidgrundkörper die Anzahl der Natriumionen aufgeführt, die durch eine Substitution des dreiwertigen Aluminiums im Spinellblock gegen ein- oder zweiwertige Kationen stabilisiert sind. Ferner wird die Zahl nicht stabilisierter Natriumionen gezeigt, der formal eine entsprechende Menge von Leerstellen im Aluminiumteilgitter gegenübersteht.

Tab. 4.3.2-1 Stabilisierung von, in beta-Aluminiumoxid zusätzlich eingebauten, Natriumionen durch eine Dotierung mit MgO und/oder Li₂O

Aus der Eduktzusammensetzung sich ergebende Stöchiometrie der beta-Aluminiumoxidphasen	Na ⁺ -Ionen (mol) durch MgO und/oder Li ₂ O	
	stab.	nicht stab.
Na _{1.733} Li _{0.202} Mg _{0.299} Al _{10.489} O _{0.010} ¹⁷	0.703	0.030
Na _{1.553} Mg _{0.298} Al _{10.617} O _{0.085} ¹⁷	0.298	0.255
Na _{1.728} Li _{0.283} Al _{10.663} O _{0.054} ¹⁷	0.556	0.162

Aus Tabelle 4.3.2-1 läßt sich entnehmen, daß auf Grund der gewählten Stöchiometrie in dem MgO- und Li₂O-dotierten Ansatz die Molzahl der nicht stabilisierten Natriumionen um den Faktor 8.5 niedriger als in dem MgO-dotierten System ist. Wird nun beiden Stoffsystemen die gleiche molare Menge an Titandioxid zugesetzt, so sollte die Destabilisierung der magnesiumdotierten β''-Phase wegen der partiellen Kompensation des stabilisierenden Effektes der zweiwertigen Magnesiumionen durch vierwertige Titanionen vergleichsweise stärker sein. Hier treffen nämlich die durch die Titandotierung zusätzlich nicht stabilisierten Natriumionen auf eine bereits vorhandene hohe Konzentration derartiger Ionen. Das magnesiumhaltige β''-System ist somit bei hohen Temperaturen eher gezwungen, die Konzentration der Natriumionen in den Leitungsebenen zu reduzieren. Dies geschieht, wie bereits früher besprochen, durch den Zerfall der β''-Phasen in NaAlO₂ und β-Phasen mit den diskutierten Konsequenzen für Dichte und Leitfähigkeit.

Dagegen sind die extra aufgenommenen Natriumionen in dem gemeinsam mit Li₂O- und MgO-dotierten beta-Aluminiumoxid durch die ein- und zweiwertigen Ionen nahezu vollständig stabilisiert. Somit sollte die Triebkraft zu einer Verringerung der Natriumionen in den β''-Phasen bei mäßigem Einbau von

Titandioxid deutlich schwächer sein. Berücksichtigt man die Toleranz von beta-Aluminiumoxid gegenüber einem gewissen Überschuß von Natriumionen in den Leitungsebenen, ergibt sich als Konsequenz, daß der Anteil von freigesetztem NaAlO_2 wesentlich kleiner sein kann.

Es ist ferner denkbar, daß bei Titanzusatz die Aktivierungsenergie zur Zersetzung magnesium- und lithiumstabilisierter β'' -Phasen höher liegt. Dadurch kann diese Reaktion so verlangsamt werden, daß sie mit einer der Folgereaktion vergleichbaren Geschwindigkeit abläuft, wobei dort das abgespaltene NaAlO_2 mit titanärmeren beta-Phasen zu stabileren Produkten weiterreagiert. Das Ergebnis hiervon wäre ebenfalls eine geringere Konzentration von interkristallinem Natriumaluminat.

Die Abnahme des spezifischen Widerstandes von den titanfreien bis zu den mit 0.50 bzw. 0.75 Gew.% Titandioxid dotierten, magnesium- und lithiumoxidstabilisierten Proben ist so zu interpretieren, daß hier im wesentlichen nur die für eine gute Sinterung benötigte, zusätzliche Menge an Natriumaluminat zur Verfügung stand. Weiterhin blieb nur wenig freies Natriumaluminat zurück, das sonst die Ionenleitung zwischen den beta-Aluminiumoxidkristalliten hemmen würde. Auf Grund der trotz Titanzusatz noch ausreichend guten Stabilisierung von β'' -Phasen sollte zudem der Mengenanteil von schlechter ionenleitenden β -Phasen gering bleiben. Der bei einem Zusatz von 0.75 bis 1.00 Gew.% Titandioxid beobachtbare Anstieg des Widerstandes ist dann ursächlich auf die zunehmende Destabilisierung der β'' -Phasen mit den bereits bei magnesiumoxidstabilisiertem beta-Aluminiumoxid diskutierten Konsequenzen zurückzuführen.

Die nach Programm D gesinterten, titanhaltigen Proben haben im Vergleich zu den nach C behandelten Präparaten einen etwas höheren Widerstand und im Durchschnitt eine merklich erhöhte Aktivierungsenergie für die Ionenleitung. Dies ist ein Hinweis darauf, daß bei C die Konzentrationsspitze von

interkristallinem Natriumaluminat noch nicht erreicht worden ist, und daß sich titandotierte β'' -Phasen auch bei Temperaturen $< 1500^{\circ}\text{C}$ in Natriumaluminat und β -Phasen zu zersetzen scheinen.

Als letztes Stoffsystem wurde lithiumoxidstabilisiertes beta-Aluminiumoxid untersucht. Auf den folgenden Seiten zeigen die Abbildungen 4.3.2-9 bis 4.3.2-12 die Sinterprogramme ($\underline{E}, \underline{F}$), den spezifischen Widerstand bei 300°C und 350°C sowie die Aktivierungsenergie, die wie der Widerstand in Abhängigkeit vom Titandioxidzusatz dargestellt ist.

Betrachtet man bei lithiumstabilisiertem beta-Aluminiumoxid die spezifischen Widerstände in Relation zur Titandioxiddotierung, fällt eine enge Verwandschaft mit dem früher vorgestellten magnesiumstabilisierten System auf (siehe z.B. Abb. 4.3.2-2). Auch hier treten hohe Widerstandswerte bei Zusätzen von 0.25 bis 0.75 Gew.% Titandioxid auf, und der Maximalwert wird unabhängig vom Sinterprogramm bei einer Dotierung mit 0.50 Gew.% Titandioxid erreicht.

Zur Erklärung dieses, dem Magnesiumoxidsystem ähnlichen, Verhaltens ist wiederum die Stabilisierung von zusätzlich aufgenommenen Natriumionen durch die Substitution von dreiwertigen Aluminiumionen gegen einwertige Lithiumionen zu prüfen. Wie in Tabelle 4.3.2-1 bereits gezeigt wurde, sind auf Grund der gewählten Stöchiometrie im titanfreien Grundkörper von lithiumdotiertem beta-Aluminiumoxid 0.162 mol Natriumionen nicht durch den Einbau von Lithiumionen in den Spinellblock stabilisiert. Im Vergleich dazu waren bei magnesiumstabilisiertem beta-Aluminiumoxid 0.255 mol und bei magnesium- und lithiumstabilisiertem beta-Aluminiumoxid 0.030 mol Natriumionen nicht stabilisiert. Auf der Grundlage dieser Zahlenwerte wird die Verwandschaft der Systeme mit Magnesiumoxid- oder Lithiumoxidzusatz verständlich. Es ergeben sich dabei ähnliche Eigenschaften der gesinterten, titandotierten Präparate aus beiden Stoffsystemen. Zur Frage der Konsequenzen für die Probenwiderstände von lithiumdotier-

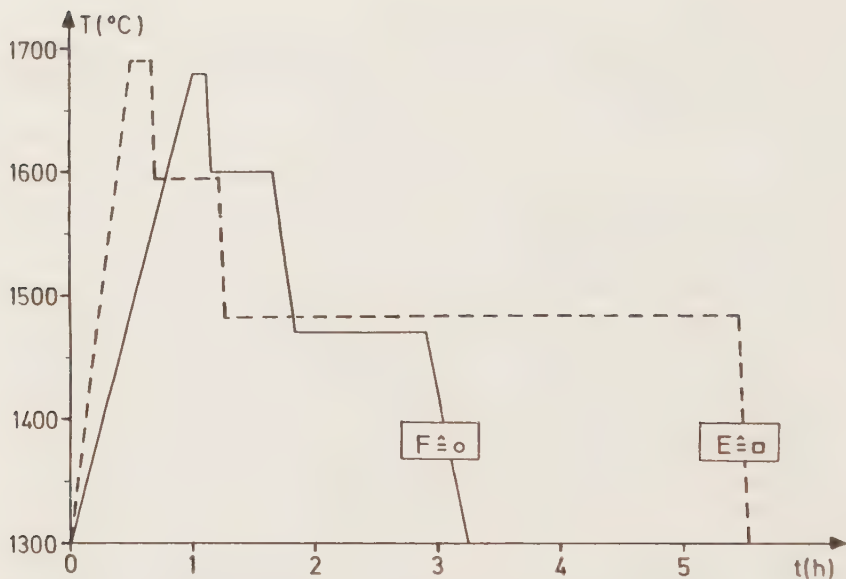


Abb. 4.3.2-9 Sinterprogramme $\underline{E}$, $\underline{F}$ für Li_2O -stabilisiertes beta-Aluminiumoxid, dotiert mit Titandioxid

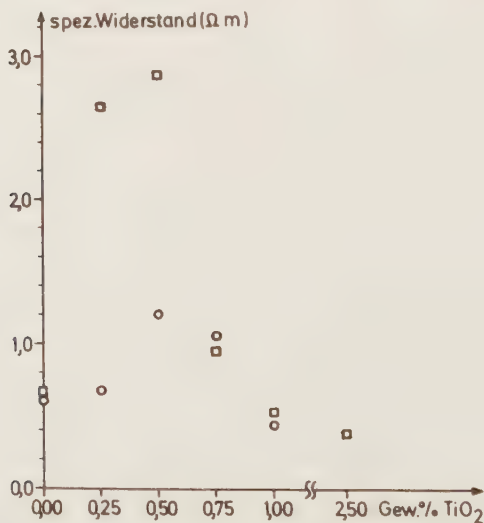


Abb. 4.3.2-10 Spezifischer Widerstand bei 300°C von Li_2O -stabilisiertem beta-Aluminiumoxid in Abhängigkeit vom Titandioxidzusatz und Sinterprogramm ($\underline{E} \hat{=} \square$; $\underline{F} \hat{=} \circ$)

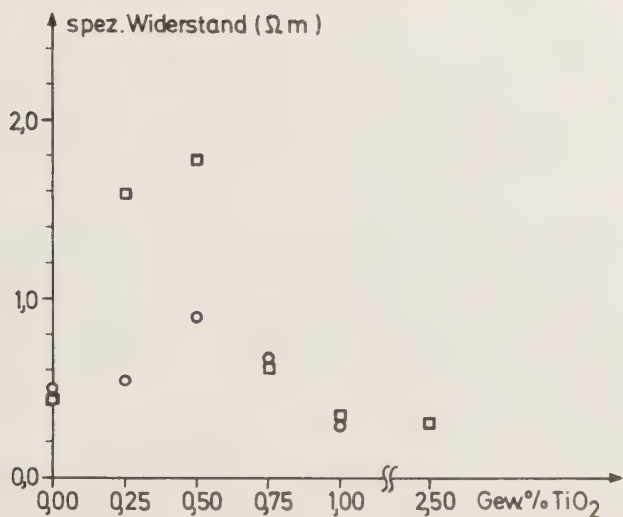


Abb. 4.3.2-11 Spezifischer Widerstand bei 350°C von Li₂O-stabilisiertem beta-Aluminiumoxid in Abhängigkeit vom TiO₂-Zusatz und Sinterprogramm (□ ; ○)

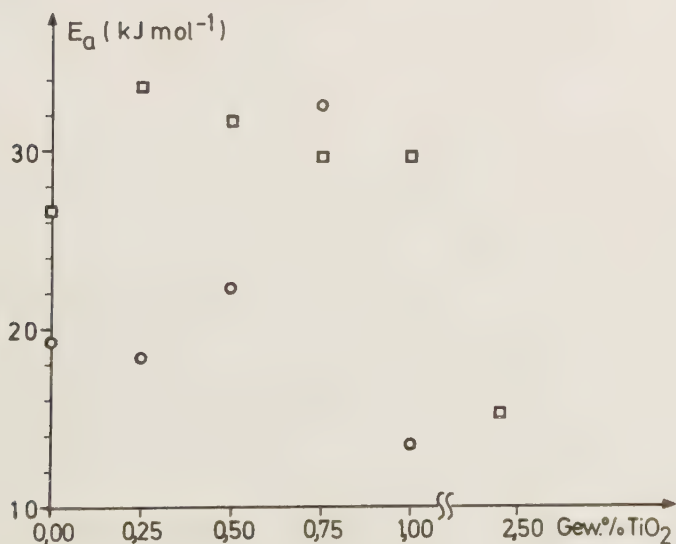


Abb. 4.3.2-12 Aktivierungsenergie d. Ionenleitung von Li₂O-stabilisiertem beta-Aluminiumoxid in Abhängigkeit vom Titandioxidzusatz und Sinterprogramm (□ ; ○)

tem beta-Aluminiumoxid bei Titanzusatz sei auf die Diskussion des beta-Aluminiumoxidsystems mit Magnesiumoxidstabilisierung verwiesen. Dort wurde auch ein Modell zur Deutung des Widerstandmaximums entworfen.

Zum Einfluß der Sinterprogramme auf den Widerstand der titandotierten, lithiumhaltigen Keramik ist festzustellen, daß bei Programm E die Verlängerung der Temperzeit bei $T < 1500^{\circ}\text{C}$ um drei Stunden keine positiven Auswirkungen bei den Proben mit Titandioxidzusätzen von 0.25 und 0.50 Gew.% TiO_2 zeigt. Diese Präparate haben im Vergleich zu den nach Programm F gesinterten Proben einen wesentlich größeren Widerstand sowie eine deutlich erhöhte Aktivierungsenergie für die Ionenleitung. Ursache für diese unterschiedlichen Sinterergebnisse ist, daß bei Programm F die Konzentrationspitze von interkristallinem Natriumaluminat vor Beendigung des Sinterns nicht erreicht worden ist. Titanhaltige β'' -Phasen sind offenbar auch bei Temperaturen $< 1500^{\circ}\text{C}$ noch so instabil, daß sie sich während des Nachtemperns weiter in Natriumaluminat und β -Aluminiumoxid zersetzen.

In den vorausgegangenen Abschnitten wurden die Auswirkungen einer Dotierung mit Titandioxid auf verschiedene Eigenschaften von beta-Aluminiumoxidkeramik untersucht und diskutiert. Geprüft wurden beta-Aluminiumoxide in einer technisch oft angewandten, chemischen Zusammensetzung mit einem überwiegenden Anteil von β'' -Aluminiumoxid im Produkt. Aus Gründen der Vollständigkeit und zur Abrundung soll im nächsten Kapitel noch die Dotierung von reinphasigem β -Aluminiumoxid mit Titandioxid kurz aufgegriffen werden. β -Aluminiumoxid genießt eine vergleichsweise geringe praktische Bedeutung, da seine Leitfähigkeit um den Faktor fünf bis zehn schlechter als die von β'' -Aluminiumoxid ist.

4.4. Zur Dotierung von β -Aluminiumoxid mit Titandioxid

β -Aluminiumoxid existiert stöchiometrisch betrachtet in einem Bereich von $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ bis etwa $\text{NaAl}_9\text{O}_{14}$. Um im Existenzbereich dieser Phase trotz eventueller Verluste von Natriumoxid während des Sinterns zu bleiben, wurde für den Grundkörper mit $\text{NaAl}_9\text{O}_{14}$ bzw. $\text{Na}_{1.213}\text{Al}_{10.929}\text{O}_{17}$ eine möglichst natriumoxidreiche Zusammensetzung gewählt. Die sich aus der Einwaage der Ausgangsprodukte ergebende Zusammensetzung der geprüften Proben wird in Tabelle 4.4-1 in einer β -Aluminiumoxidstöchiometrie gezeigt.

Tab. 4.4-1 Probenzusammensetzung zur Synthese von TiO_2 -dotiertem β -Aluminiumoxid

TiO_2 -Zusatz (Gew.%)	Eduktzusammensetzung, angegeben in einer β -Aluminiumoxidstöchiometrie
0.00	$\text{Na}_{1.213}\text{Al}_{10.929}\text{O}_{17}$
1.25	$\text{Na}_{1.199}\text{Al}_{10.809}\text{Ti}_{0.0932}\text{O}_{17}$
2.50	$\text{Na}_{1.186}\text{Al}_{10.689}\text{Ti}_{0.1870}\text{O}_{17}$

Die Ansätze wurden wie üblich vorbereitet und verarbeitet (siehe Kapitel 3.1), wobei das Titandioxid wiederum als Lösung von Titanetraethanolat in absolutem Ethanol zugesetzt wurde. Die zur Sinterung vorgesehenen Proben wurden zwei Minuten mit einem Druck von 750 MPa gepreßt und nach Ausbrand der Bindemittel vier Stunden bei 1000°C vorgetempert. Die Präparate wurden zehn Minuten bei 1700°C und dreißig Minuten bei 1600°C gesintert und abschließend drei Stunden bei 1450°C getempert.

Wichtige Meßdaten der gesinterten Proben sind in Abhängigkeit vom Titandioxidzusatz in Tabelle 4.4-2 zusammengestellt.

Tab. 4.4-2 Dichte, spezifischer Widerstand und Aktivierungsenergie der Ionenleitung von β -Aluminiumoxid in Abhängigkeit vom Titandioxidzusatz

TiO ₂ - Zusatz (Gew.%)	Dichte (kg m ⁻³)	spez. Widerstand (Ω m)		E _a (kJ mol ⁻¹)
		300°C	350°C	
0.00	2720	1.673	1.152	27.12
1.25	2924	0.581	0.484	15.76
2.50	2997	0.671	0.565	15.33

Die Dichte der titanfreien Probe ist sehr gering. Dies bestätigt die Notwendigkeit von sehr hohen Sintertemperaturen für eine Verdichtung von polykristallinem β -Aluminiumoxid, auf die früher schon in Kapitel 4.2.1 hingewiesen worden ist. Durch eine Zumischung von Titandioxid steigt die Dichte mit wachsender Titanmenge ebenfalls an. Sie erreicht aber trotzdem nur ca. 90% der theoretischen Dichte.

Zur Deutung der verbesserten Sintereigenschaften von β -Aluminiumoxid in Gegenwart von Titandioxid kann man wiederum von einem verstärkten Auftreten lokaler Mikroschmelzen im Eutektikum δ -NaAlO₂ - β -Aluminiumoxid ausgehen, wodurch die Verdichtung des polykristallinen Materials gefördert wird. Das Natriumaluminat wurde dabei kurzfristig durch die Zersetzung titanhaltiger β'' -Phasen freigesetzt. Das intermediäre Auftreten von β'' -Aluminiumoxid ist auch in den Synthesegemischen mit einer β -Aluminiumoxid entsprechenden Zusammensetzung plausibel. Wie in Kapitel 4.1.1 bereits ausgeführt wurde, findet man nach vierstündigem Vorwärmern von Gemischen aus NaAlO₂, α -Al₂O₃ und TiO₂ bei 1000°C im Reaktionsprodukt nur die natriumreiche β'' -Phase und α -Al₂O₃. Die als Endprodukt gewünschte β -Phase wird offenbar erst im weiteren Reaktionsablauf durch eine Komproportionierung aus den β'' -Phasen und α -Al₂O₃ gebildet. Unter der Annahme, daß

im Verlauf der Umsetzung auch natriumarme β -Phasen auftreten, kann davon ausgegangen werden, daß die β'' -Phasen in der Aufheizphase vor dem Sintern nicht vollständig abgebaut wurden. Während des Sinterprozesses zerfallen dann die nicht stabilisierten β'' -Phasen spätestens bei Erreichen ihrer Zersetzungstemperatur 1550°C in Natriumaluminat und β -Phasen. Da der Aufheizvorgang mit 12°C pro Minute relativ rasch abläuft, wird der Schmelzpunkt 1585°C des Eutektikums $\delta\text{-NaAlO}_2$ - β -Aluminiumoxid nach ca. drei Minuten erreicht. Die sich nun bildenden Mikroschmelzen begünstigen die Verdichtung des polykristallinen Materials. Das Natriumaluminat tritt nur intermediär auf, und es wird durch eine Umsetzung mit den β -Phasen endgültig verbraucht.

Der Einfluß von Titandioxid auf die Verdichtung von β -Aluminiumoxid ist so zu verstehen, daß während des Herstellungsprozesses bei 1000°C zunächst nur β'' -Phasen entstehen. Diese β'' -Phasen zersetzen sich zum Teil erst bei hohen Temperaturen im Bereich von 1500°C . Hierbei wird NaAlO_2 frei, das mit β -Aluminiumoxid die Sinterung unterstützende, eutektische Schmelzen bildet.

In der gesinterten Keramik wurde unabhängig vom Titandioxidzusatz röntgenographisch nur die β -Aluminiumoxidphase erfaßt.

Die vergleichsweise kräftige Absenkung von spezifischen Widerstand und Aktivierungsenergie in titandotierter β -Aluminiumoxidkeramik beruht wohl im wesentlichen auf einem niedrigeren Korngrenz Widerstand. Dieser ist durch die deutlich verbesserte Sinterung bedingt, wodurch die Abstände zwischen den Kristalliten schrumpfen, und der Weg für die Natriumionen verkürzt wird.

5. Zum Einfluß einer Niobdotierung auf verschiedene Eigenschaften von beta-Aluminiumoxidkeramik

Während der Untersuchungen zur Dotierung mit Titandioxid stellte sich die Frage, ob eine Dotierung von beta-Aluminiumoxid mit fünffach positiv geladenen Kationen möglich ist, und wie sich die Eigenschaften der gesinterten Keramik dabei verändern.

Eine Dotierung mit Vanadinpentoxid wurde bereits von anderen Autoren (74) früher untersucht. Es zeigte sich dabei, daß bei Zusatz von V_2O_5 die Sinterung von polykristallinem beta-Aluminiumoxid sehr stark gehemmt wird.

Die Wahl fiel deshalb auf das fünfwertige Niobkation. Dieses unterschreitet mit einem Ionenradius von 69 pm den für einen Einbau in den Spinellblock maximal erlaubten Radius von 97 pm (68) deutlich. Somit sollte eine Integration des Nb^{5+} -Ions in den Spinellblock von beta-Aluminiumoxid zumindest von der Ionengröße her gesehen möglich sein. Der Radius des Nb^{5+} -Ions liegt wie der des Ti^{4+} -Ions in der gleichen Größenordnung wie die Radien der üblicherweise zur Stabilisierung der β'' -Phase eingesetzten Mg^{2+} - und Li^{+} -Ionen ($r_{Mg^{2+}} = 66$ pm, $r_{Li^{+}} = 68$ pm).

Die Untersuchungen blieben auf Grund der erhaltenen Ergebnisse auf ein lithiumoxidstabilisiertes beta-Aluminiumoxidsystem beschränkt. Die Ausgangszusammensetzung der geprüften Proben ist in Abhängigkeit vom Niobzusatz in Tabelle 5-1 formal in einer beta-Aluminiumoxidstöchiometrie dargestellt.

Die Synthesegemische wurden mit den üblichen Ausgangsverbindungen und Niobpentoxid (Roth Nr. 4381), wie in Kapitel 3.1 beschrieben, vorbereitet. Die Proben wurden bei einem Druck von 830 MPa eine Minute gepreßt und nach Pyrolyse des organischen Binders sechs Stunden bei $1000^{\circ}C$ vorgeglüht. Anschließend wurden die Präparate eine Stunde bei $1600^{\circ}C$ gesintert und vierzig Minuten bei $1400^{\circ}C$ getempert.

Tab. 5-1 Zusammensetzung der Ausgangsprodukte zur Synthese von niobpentoxid-dotiertem, Li_2O -stabilisiertem beta-Aluminiumoxid

Nb_2O_5 -Zusatz (Gew.%)	Eduktzusammensetzung, angegeben in einer beta-Aluminiumoxidstöchiometrie
0.00	$\text{Na}_{1.600}\text{Li}_{0.300}\text{Al}_{10.700}\text{O}_{17}$
1.00	$\text{Na}_{1.589}\text{Li}_{0.299}\text{Al}_{10.629}\text{Nb}_{0.0452}\text{O}_{17}$
2.50	$\text{Na}_{1.573}\text{Li}_{0.296}\text{Al}_{10.521}\text{Nb}_{0.114}\text{O}_{17}$

Die gesinterten, niobhaltigen Präparate waren schwach gelbbraun gefärbt. Auf der Oberfläche der Keramik konnten bereits rein visuell sehr große Kristallite im Gefüge erkannt werden. Die Bruchfestigkeit war im Vergleich zu der niobfreien Probe auffallend gering.

Zur Beurteilung des Niobeinflusses auf die Eigenschaften von beta-Aluminiumoxidkeramik sind in Tabelle 5-2 als wichtige Daten die Dichte, der spezifische Widerstand und die Aktivierungsenergie in Relation zum Nb_2O_5 -Zusatz zusammengestellt.

Tab. 5-2 Abhängigkeit der Dichte, des spezifischen Widerstandes und der Aktivierungsenergie von der Menge an zugesetztem Nb_2O_5

Nb_2O_5 -Zusatz (Gew.%)	Dichte (kg m^{-3})	spez. Widerstand (Ωm)		E_a (kJ mol^{-1})
		300°C	350°C	
0.00	3120	2.053	1.444	26.19
1.00	3080	1.547	1.225	19.05
2.50	3050	1.204	1.008	16.57

Nach Bestimmung der in Tabelle 5-2 aufgelisteten Meßwerte

wurde die mit 2.50 Gew.% Nb_2O_5 dotierte Probe am Rasterelektronenmikroskop untersucht. Hierzu wird in Abbildung 5-1 die Oberfläche und in Abbildung 5-2 eine Bruchfläche senkrecht zur Basisfläche der Probe gezeigt.

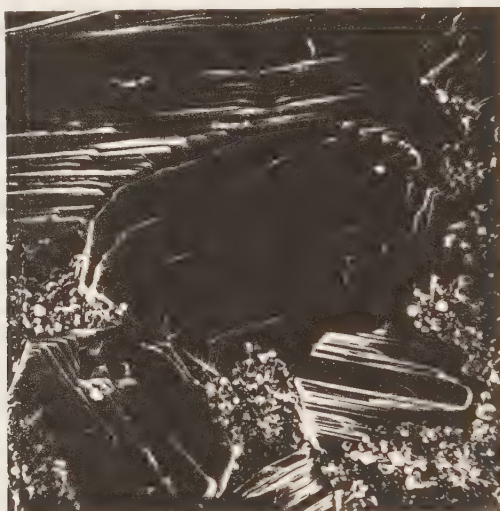


Abb. 5-1 Oberfläche einer gesinterten, lithiumpoxidstabilisierten beta-Aluminiumoxidkeramik, dotiert mit 2.50 Gew.% Nb_2O_5

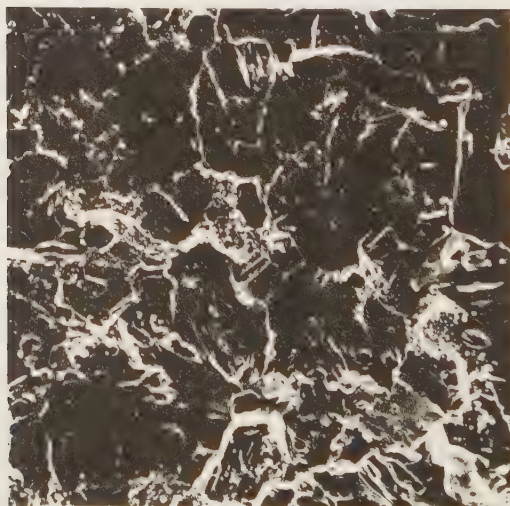


Abb. 5-2 Bruchfläche einer gesinterten, lithiumpoxidstabilisierten beta-Aluminiumoxidkeramik, dotiert mit 2.50 Gew.% Nb_2O_5

Die auf den Abbildungen 5-1 und 5-2 erkennbare Mikrostruktur ist durch zwei Domänen geprägt, in denen sich die Kristallite sehr stark in ihrer Korngröße unterscheiden. Der Überwiegende Teil des Volumens wird durch übermäßig stark gewachsene Kristallite mit Kantenlängen von ca. 100 μm bis 200 μm und einer Höhe bis zu 100 μm ausgefüllt. Diese sind selbst wiederum aus sehr dicht gestapelten Platten mit einer Dicke von meist 0.5 μm bis 1.5 μm aber auch bis zu 10 μm aufgebaut. Die Stapel enthalten runde bis ovale Poren mit einem Durchmesser bis zu 10 μm , die durch mehrere Kristallitschichten reichen. Der übrige Raum wird von wesentlich kleineren, oft hexagonalen Kristalliten in einer Größe von 0.5 μm bis 2 μm , selten bis 8 μm , belegt. Ferner findet man unregelmäßig geformte Poren mit einem Durchmesser bis zu 50 μm und Spalte mit einer Länge bis zu 150 μm . Diese Hohlräume haben sich wahrscheinlich während des Sinterns beim Zusammenstoßen der rasch und übermäßig stark wachsenden Kristallite gebildet.

Eine Dotierung von lithiumoxidstabilisiertem beta-Aluminiumoxid mit Niobpentoxid führt offensichtlich im Verlauf des Sinterprozesses zu einem unerwünscht extensiven Kornwachstum. Die Ausbildung eines Gefüges mit sehr großen Körnern in einer mikrokristallinen Matrix beeinträchtigt die mechanischen Eigenschaften einer Keramik unzulässig hoch. Daher wurde später auf weitere Untersuchungen zum Niobeeinfluß verzichtet.

Die Auswertung der Guinier-Röntgenaufnahmen feingepulverter Proben der gesinterten Keramikpräparate erbrachte, daß mit steigendem Niobpentoxidzusatz der Mengenanteil der β -Phase auf Kosten desjenigen der β'' -Phase anwächst. Das zugefügte Niobpentoxid war röntgenographisch als diskrete Phase nicht mehr nachweisbar. Im Vergleich zu der niobfreien Probe wurden bei den niobdotierten Präparaten neue Interferenzen auf dem Röntgenfilm gefunden. Diese konnten der Verbindung Natriumniobdat NaNbO_3 zugeordnet werden.

Von der molaren Menge aus betrachtet ist das Niobangebot bei

einem Zusatz von 2.50 Gew.% Nb_2O_5 um etwa 40 mol% niedriger als das zur Verfügung stehende Titan bei Zugabe von 2.50 Gew.% TiO_2 . Im Gegensatz zu den titandotierten Systemen ist in der gesinterten beta-Aluminiumoxidkeramik der röntgenographische Nachweis einer niobhaltigen Phase NaNbO_3 möglich. Dies zeigt, daß der Einbau des hochgeladenen Nb^{5+} -Ions in das beta-Aluminiumoxidgitter, wenn überhaupt, so keinesfalls in einer Größenordnung wie der Titaneinbau stattfindet.

Der Zuwachs des β -Aluminiumoxidanteils mit steigendem Niobzusatz ist wahrscheinlich im wesentlichen auf die Bildung von NaNbO_3 aus Na_2O und Nb_2O_5 zurückzuführen. Für diese Reaktion wird Na_2O verbraucht, das dann zum Aufbau der natriumoxidreichen β'' -Phase fehlt.

Aus dem vorliegenden experimentellen Material ergibt sich kein sicherer Hinweis auf einen Niobeinbau in beta-Aluminiumoxid. Somit läßt sich keine Aussage darüber machen, ob im Verlauf des Sinterprozesses bei niobhaltigen Proben die bei Titanzusatz postulierte Zersetzung der natriumreichen β'' -Phase in NaAlO_2 und in die β -Phase ebenfalls auftritt.

Die Dichte der gesinterten Keramik (Tabelle 5-2) nimmt mit wachsendem Niobzusatz ähnlich wie die Dichte titandotierter Keramik ab. Die Ursache hierfür ist aber nicht das im Titansystem beobachtbare Auftreten von Schrumpfungsrissen. Für die schlechte Dichte sind vielmehr die bereits geschilderten Hohlräume in den Proben verantwortlich, die sich beim Zusammenprall stark wachsender Kristallite während der Hochtemperaturbehandlung gebildet haben.

Spezifischer Widerstand und Aktivierungsenergie verringern sich mit steigendem Niobzusatz (Tabelle 5-2). Die zur Verfügung stehende Meßeinrichtung erlaubte die Bestimmung eventueller elektronischer Teilleitfähigkeiten nicht, und so läßt sich dieses Verhalten nur an Hand der Mikrostruktur der niobdotierten beta-Aluminiumoxidkeramik diskutieren. Wie bereits berichtet, wird der überwiegende Anteil des Probenvolumens durch Kristallite mit einer Größe bis zu

200 μm eingenommen. Dadurch ist der Anteil der Korngrenzen pro Volumeneinheit im Vergleich zu einem mikrokristallinen Gefüge mit Korngrößen zwischen 1 μm und 3 μm kräftig reduziert. Der Gesamtwiderstand polykristalliner Festkörper setzt sich prinzipiell aus dem Korn- und dem Korngrenz-
widerstand zusammen. Durch das sehr grobkristalline Gefüge niobdotierter beta-Aluminiumoxidkeramik wird der Korngrenzwiderstand abgesenkt, sofern die Ionenwanderung zwischen den Kristalliten nicht durch die Fremdphase NaNbO_3 gehemmt wird. Die Reduzierung des Gesamtwiderstandes durch die mutmaßliche Abnahme des Korngrenzwiderstandes wird in den betrachteten niobhaltigen Systemen nicht durch eine Zunahme des Kornwiderstandes kompensiert, die sich aus dem mengenmäßigen Zuwachs an schlechter leitender β -Phase ergeben muß.

Abschließend ist festzustellen, daß durch die Begünstigung eines forcierten Kornwachstums von beta-Aluminiumoxid im Verlauf der erforderlichen Hochtemperaturbehandlung ein Zusatz von Niobpentoxid nicht ratsam ist.

6. Zum Einfluß einer Yttriumdotierung auf verschiedene Eigenschaften von beta-Aluminiumoxidkeramik

Bisher wurde die Dotierung von beta-Aluminiumoxid mit den im Vergleich zum dreiwertigen Aluminiumion höhergeladenen vierwertigen Titan- und fünfwertigen Niobkationen untersucht. In diesem Kapitel soll nun der Einfluß einer Dotierung mit einem gleichgeladenen, dreiwertigen Kation auf spezielle Eigenschaften von beta-Aluminiumoxidkeramik geprüft werden. Das in Frage kommende Ion sollte im Gegensatz zu den dreifach positiv geladenen Eisen- oder Galliumionen keine Phasen mit einer beta-Aluminiumoxidstruktur bilden. Die Wahl fiel schließlich auf das Yttriumion, über das im Zusammenhang mit beta-Aluminiumoxid noch vergleichsweise wenig bekannt ist (107,108,109,110).

Das Yttriumion hat einen Radius von 93 pm. Es liegt damit noch unterhalb der Höchstgrenze von 97 pm, die von J.P.Boillot et al. (68) für den möglichen Einbau von Ionen in den Spinellblock von beta-Aluminiumoxid postuliert wurde. Es sollte daher von der Ionengröße her betrachtet prinzipiell möglich sein, Al^{3+} -Ionen im Spinellblock durch Y^{3+} -Ionen zumindest geringfügig zu ersetzen.

Die Untersuchungen wurden auf ein lithiumoxidstabilisiertes beta-Aluminiumoxidsystem begrenzt. Die Zusammensetzung der Ausgangsprodukte in den geprüften Ansätzen ist in Tabelle 6-1 formal in einer beta-Aluminiumoxidstöchiometrie dargestellt.

Bei Herstellung der Präparate mit Zusätzen von 0.10 und 0.25 Gew.% Y_2O_3 wurde eine wässrige Lösung von $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck Nr.12516) als Vorstufe von Y_2O_3 einer Aufschlammung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Ethanol zugefügt und in der Reibemühle vermischt. Zur Dotierung mit einer Menge von 0.75 bis 2.50 Gew.% Y_2O_3 wurde in Ethanol suspendiertes, chloridfrei gewaschenes $\text{Y}(\text{OH})_3$ dem aufgeschlammten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zugesetzt. $\text{Y}(\text{OH})_3$ war zuvor in einer wässrigen Lösung von $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka Nr. 95810) durch Zugabe verdünnter Ammoniaklösung ausgefällt

worden. Nach gründlicher Durchmischung des Aluminiumoxids mit der yttriumhaltigen Komponente wurden die anderen Ausgangsstoffe zugegeben, und die Ansätze wie üblich (Kap. 3.1) weiterverarbeitet.

Tab. 6-1 Zusammensetzung der Ausgangsprodukte zur Synthese von yttriumoxiddotiertem, Li_2O -stabilisiertem beta-Aluminiumoxid

Y_2O_3 -Zusatz (Gew.%)	Eduktzusammensetzung, angegeben in einer beta-Aluminiumoxidstöchiometrie
0.00	$\text{Na}_{1.728}\text{Li}_{0.283}\text{Al}_{10.663}\text{O}_{17}$
0.10	$\text{Na}_{1.726}\text{Li}_{0.282}\text{Al}_{10.659}\text{Y}_{0.00533}\text{O}_{17}$
0.25	$\text{Na}_{1.725}\text{Li}_{0.282}\text{Al}_{10.651}\text{Y}_{0.0133}\text{O}_{17}$
0.75	$\text{Na}_{1.721}\text{Li}_{0.281}\text{Al}_{10.626}\text{Y}_{0.0401}\text{O}_{17}$
1.25	$\text{Na}_{1.716}\text{Li}_{0.280}\text{Al}_{10.601}\text{Y}_{0.0670}\text{O}_{17}$
2.50	$\text{Na}_{1.706}\text{Li}_{0.278}\text{Al}_{10.537}\text{Y}_{0.135}\text{O}_{17}$

Die Oxidgemische wurden jeweils zwei Minuten mit einem Druck von 750 MPa zu Tabletten gepreßt. Nach Ausbrand des organischen Binders wurden die Präparate sechs Stunden bei 1000°C vorgeglüht. Die Proben wurden schließlich 8 min bei 1665°C und 25 min bei 1545°C gesintert und dann 60 min bei 1480°C und 130 min bei 1455°C getempert.

Die yttriumoxidhaltige beta-Aluminiumoxidkeramik zeigte nach der Sinterung bereits visuell ein sehr grobkörniges Gefüge.

Zur weiteren Diskussion des Yttriumeinflusses auf wichtige Eigenschaften der gesinterten Keramik sind in den Abbildungen 6-1 bis 6-3 die Dichte, der spezifische Widerstand und die Aktivierungsenergie der Ionenleitung in Abhängigkeit vom Yttriumoxidzusatz dargestellt.

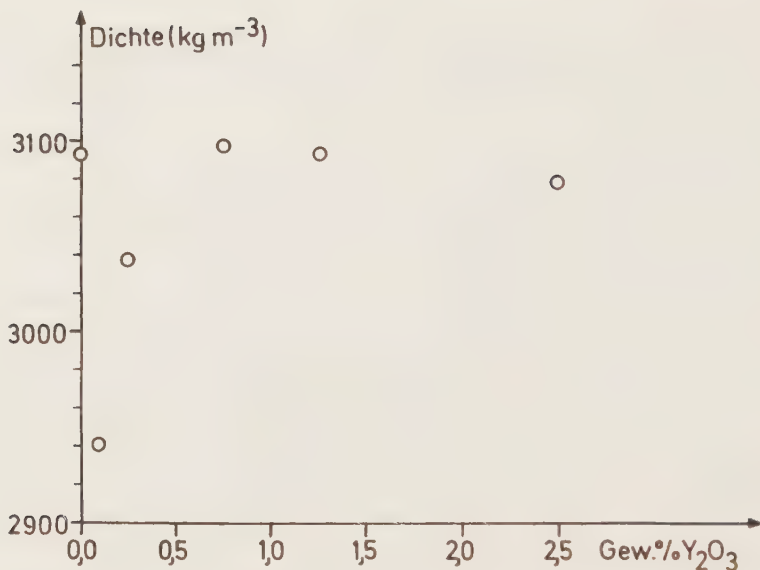


Abb. 6-1 Dichte lithiumoxidstabilisierter beta-Aluminiumoxidkeramik in Abhängigkeit vom Yttriumoxidgehalt

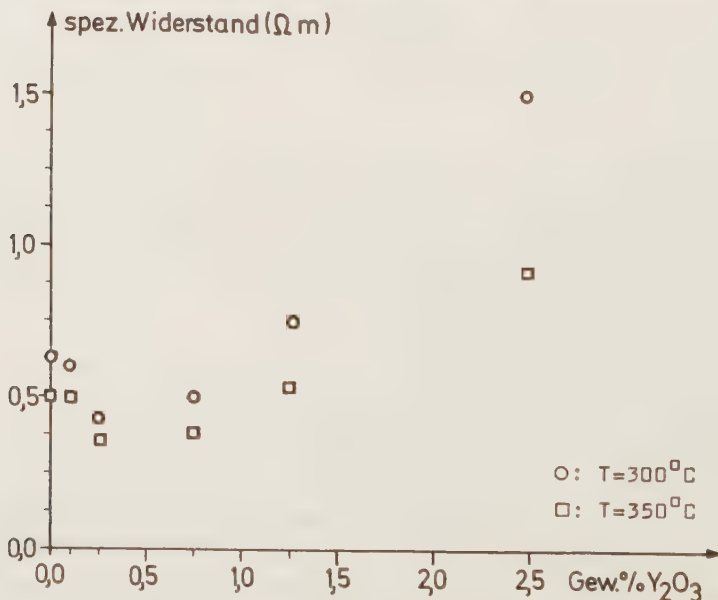


Abb. 6-2 Spez. Widerstand lithiumoxidstabilisierter beta-Aluminiumoxidkeramik in Abhängigkeit vom Yttriumoxidgehalt

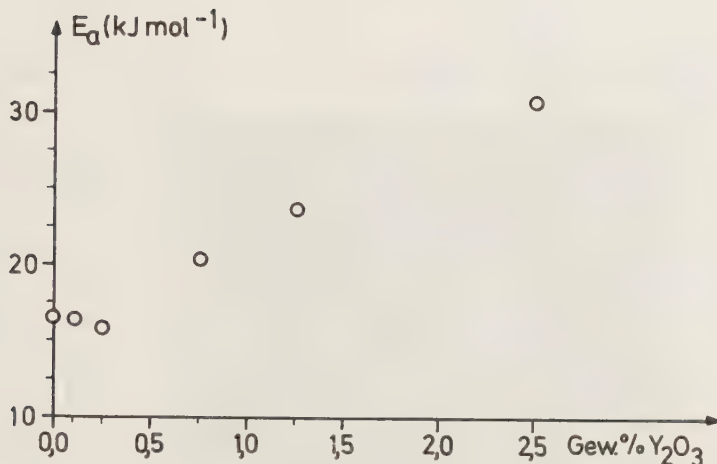


Abb. 6-3 Aktivierungsenergie für die Ionenleitung in lithium-oxidstabilisierter beta-Aluminiumoxidkeramik in Abhängigkeit vom Yttriumoxidgehalt

Nach Abschluß der elektrischen Messungen wurde die Probe mit der höchsten Yttriumoxiddotierung (2.50 Gew.% Y_2O_3) am Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Abbildungen 6-4 und 6-5 zeigen in unterschiedlicher Vergrößerung Ausschnitte der Probenoberfläche.

Die Mikrostruktur des gesinterten, yttriumdotierten beta-Aluminiumoxidpräparates ist durch übermäßig stark gewachsene Kristallite geprägt, die in eine feinkristalline Matrix eingebettet sind. Die Hauptfraktion der extensiv vergrößerten Körner hat jeweils eine Länge von ca. 100 μm bis 150 μm und eine Dicke bis zu 50 μm . Vereinzelt treten auch Kristallite mit einer Länge bis zu 300 μm und einer Dicke bis zu 120 μm auf. Diese extrem vergrößerten Kristallite sind selbst wiederum aus sehr dicht gestapelten Platten mit einer durchschnittlichen Stärke bis zu 3 μm , selten bis zu 10 μm aufgebaut. Diese Plattenstapel enthalten gelegentlich unregelmäßig geformte Poren mit einem Durchmesser bis 10 μm , die durch mehrere Schichten reichen. Die feinkörnige Matrix besteht hauptsächlich aus Kristalliten in einer Größe von 2 μm bis 4 μm , die vereinzelt um den Faktor drei bis vier

Überschritten wird.



Abb. 6-4 Oberfläche einer gesinterten, lithiumpoxidstabilisierten beta-Aluminiumoxidkeramik, dotiert mit 2.50 Gew.% Y_2O_3



Abb. 6-5 Oberfläche einer gesinterten, lithiumpoxidstabilisierten beta-Aluminiumoxidkeramik, dotiert mit 2.50 Gew.% Y_2O_3

In Analogie zu dem bereits diskutierten Zusatz von Nb_2O_5 (siehe Kap. 5) begünstigt die Zugabe von Y_2O_3 während des Sinterns ein extensives Kornwachstum von lithiumoxidstabilisiertem beta-Aluminiumoxid. Diese Eigenschaft ist wegen der negativen Auswirkung auf die Bruchfestigkeit der Keramik unerwünscht. Die sowohl bei Niob- als auch bei Yttriumdotierung beobachtbare Feinstruktur der extrem vergrößerten Kristallite entsteht möglicherweise durch rasches Wachstum in der kristallographischen a,b-Ebene räumlich gleich orientierter, in engem Kontakt stehender Kristallite.

Von den gesinterten Präparaten wurden senkrecht zur Basisfläche Teilstücke ausgebrochen. Diese wurden im Borcarbidmörser pulverisiert und röntgenographisch mit der Guiniermethode untersucht. Auf den Röntgenaufnahmen wurden neben dem der β -Aluminiumoxidphase oder der β' -Aluminiumoxidphase zuzuordnenden Interferenzmuster neue, zunächst unbekannte Interferenzen entdeckt. An Hand des JCPDS-File wurde dann festgestellt, daß diese Röntgenreflexe mit dem Linienmuster der im System Y_2O_3 - Al_2O_3 aluminiumoxidreichsten Phase $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ übereinstimmen. Diese im Granattyp kristallisierende Verbindung war in der Keramik bereits bei einer Dotierung in Höhe von 0.25 Gew.% Y_2O_3 durch den intensivsten Röntgenreflex bei $d=268$ pm ($hkl = 420$, $I/I_1 = 100$) röntgenographisch nachweisbar. Der Anteil des Nebenproduktes Yttriumgranat stieg gemeinsam mit der zugesetzten Yttriumoxidmenge an.

Im Verhältnis der Anteile von β' -Phase zu β -Phase wurde bei Erhöhung der Yttriumoxidzugabe keine Veränderung beobachtet. Eine Begünstigung der β -Phase wie in niobdotierter beta-Aluminiumoxidkeramik durch die Bildung von NaNbO_3 ist bei Zusatz von Yttriumoxid auch nicht zu erwarten. Durch eine wahrscheinlich weitgehende Umsetzung des zugefügten Yttriumoxids mit α - Al_2O_3 zu $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ wird nämlich der für die beta-Aluminiumoxidbildung zur Verfügung stehende Anteil von α - Al_2O_3 verringert. Dadurch wird das Verhältnis Natrium zu Aluminium größer, zum Beispiel unter Voraussetzung einer

quantitativen Granatbildung um 2.4% in dem mit 2.50 Gew.% Y_2O_3 dotierten Ansatz. Somit sollte im Verhältnis der Anteile von β -Phase zu β'' -Phase eher eine geringfügige Verschiebung zu Gunsten der β'' -Phase auftreten.

Als eine wesentliche Ursache für das Minimum der Probendichte (Abb. 6-1) bei Zusätzen von 0.10 und 0.25 Gew.% Y_2O_3 ist die relativ schlechte Gründichte von ca. 55% der theoretischen Dichte anzusehen. Die Gründichte lag bei den übrigen Präparaten in einer Größenordnung von mindestens 65%. Die Verdichtung der binderhaltigen Gemische wurde während des Preßvorganges offenbar durch die vorgenommene Yttriumzugabe als wässrige Lösung von Yttriumnitrat beeinträchtigt, obwohl die Gemische vor Zusatz des Binders bei 200°C getrocknet worden waren. Die Gegenwart von Wasser könnte eine Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit der eingesetzten Oxide bewirkt haben, durch die die Fließeigenschaften im System Oxid - Polymer verschlechtert wurden. Im Verlauf von anderen Experimenten wurde später festgestellt, daß sich Gründichte und Dichte von mit 0.25 Gew.% Y_2O_3 dotierten Proben in einer mit yttriumfreien Präparaten vergleichbaren Größenordnung bewegen, falls eine Lösung von Yttriumnitrat in Ethanol zugesetzt worden war.

Zusammenfassend gesehen wird die Dichte lithiumoxidstabilisierter beta-Aluminiumoxidkeramik durch einen Zusatz von 0.10 bis 2.50 Gew.% Y_2O_3 bei Berücksichtigung der normalen Schwankungsbreite der Werte im Vergleich zu yttriumfreien Proben nicht beeinflusst.

Die Prüfung der elektrischen Eigenschaften der gesinterten Keramik in Abhängigkeit von der Höhe des Yttriumoxidzusatzes ergab, daß spezifischer Widerstand und Aktivierungsenergie von der nicht dotierten Probe ausgehend abnehmen. Beide Größen erreichten im System ihren Minimalwert bei einer Dotierung mit 0.25 Gew.% Y_2O_3 . Ursächlich für diesen Verlauf ist das schon bei geringfügiger Yttriumdotierung beobachtbare extensive Kornwachstum der beta-Aluminiumoxidkristallite. Dadurch wird die Zahl der Korngrenzen verrin-

gert, und damit verbunden auch der Korngrenz Widerstand kleiner. Dies führt unter der Voraussetzung eines vergleichbaren Kornwiderstandes zu einem niedrigeren Gesamtwiderstand der Keramik.

Die weitere Entwicklung der Meßwerte bei Anstieg des Yttriumoxidzusatzes ist zwischen 0.25 und 2.50 Gew.% zugefügtem Y_2O_3 gekennzeichnet durch ein deutliches Anwachsen von spezifischem Widerstand und Aktivierungsenergie. Eine Erhöhung des Gesamtwiderstandes auf Grund einer Veränderung des Kornwiderstandes von beta-Aluminiumoxid durch eingebautes Yttriumoxid ist nicht zu erwarten, da praktisch das gesamte zugesetzte Yttriumoxid zu Yttriumgranat abreagiert. Auch im Verhältnis der β'' -Phase zu der schlechter leitenden β -Phase tritt anteilmäßig keine Änderung auf. Somit ist davon auszugehen, daß das als Isolator für den Natriumionenstrom aufzufassende Yttriumaluminat den Ionenfluß zwischen den beta-Aluminiumoxidkristalliten hemmt und dadurch den Korngrenz Widerstand anhebt. Der Anstieg der Aktivierungsenergie muß ebenfalls im Zusammenhang mit der Behinderung der Natriumionen an den Korngrenzen gesehen werden.

Für eine mögliche Deutung des Sperrmechanismus ist die Vorstellung wenig plausibel, daß die Natriumionenwanderung einfach durch einen zwischen zwei beta-Aluminiumoxidkristalliten eingeschobenen Granatkristall gestört wird. F.F.Lange et al. (111) konnten nämlich zeigen, daß bei Zumischung von 15 Vol% tetragonal mit Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 zu beta-Aluminiumoxid eine Keramik mit einem spezifischen Widerstand in der üblichen Größenordnung hergestellt werden kann. Es muß daher in Betracht gezogen werden, daß die Blockierung der Natriumionen durch eine direkte Abscheidung der Fremdphase auf den Oberflächen der beta-Aluminiumoxidkristallite hervorgerufen wird, die dann auch mit einem partiellen Verschuß der Leitungsebenen gekoppelt ist.

Um die Hemmung der Ionenleitung bei Dotierung mit Y_2O_3 zu klären, wurde eine weitere Versuchsreihe mit Zusätzen zwischen 0.75 und 2.50 Gew.% Y_2O_3 untersucht. Y_2O_3 wurde in

dieser Serie als synthetischer Yttriumgranat $Y_3Al_5O_{12}$ zugesetzt. Die Einwaage des Granats wurde so berechnet, daß auf jeden Fall die gewünschte Yttriummenge im Ansatz vorhanden war. Zum Vergleich wurden zusätzlich mit $Y(OH)_3$ hergestellte Proben untersucht.

Das eingesetzte $Y_3Al_5O_{12}$ wurde aus $\alpha-Al_2O_3$ (Alcoa A16 SG) und $Y(OH)_3$ hergestellt. Das benötigte $Y(OH)_3$ war in einer wässrigen Lösung von $YCl_3 \cdot 6H_2O$ mit verdünntem Ammoniak ausgefällt, abgesaugt und chloridfrei gewaschen worden. Die gründlich durchmischten Komponenten wurden dann im Platintiegel 48 h bei $1450^\circ C$ geätzt. Das entstandene Reaktionsprodukt war röntgenographisch phasenreines $Y_3Al_5O_{12}$.

Zur Herstellung der granatdotierten Keramik wurde das pulverisierte $Y_3Al_5O_{12}$ mit den anderen Ausgangsstoffen gemeinsam vermahlen und wie üblich weiterverarbeitet (Kap. 3.1). Die Proben wurden bei einem Druck von 750 MPa zwei Minuten gepreßt und nach Ausbrennen des Binders sechs Stunden bei $1000^\circ C$ vorgeglüht. Abschließend wurden die granatdotierten Proben gemeinsam mit den yttriumoxiddotierten Präparaten und einem yttriumfreien Vergleichspräparat 10 min bei $1680^\circ C$ und 50 min bei $1600^\circ C$ gesintert, sowie 60 min bei $1490^\circ C$, 90 min bei $1470^\circ C$ und 80 min bei $1435^\circ C$ getempert.

Die Abbildungen 6-6 bis 6-8 zeigen die Abhängigkeit der Dichte, des spezifischen Widerstandes bei $300^\circ C$ und der Aktivierungsenergie der gesinterten Keramik von der Menge des zugesetzten Yttriumoxids und von der Art der Zumischung als Y_2O_3 oder $Y_3Al_5O_{12}$.

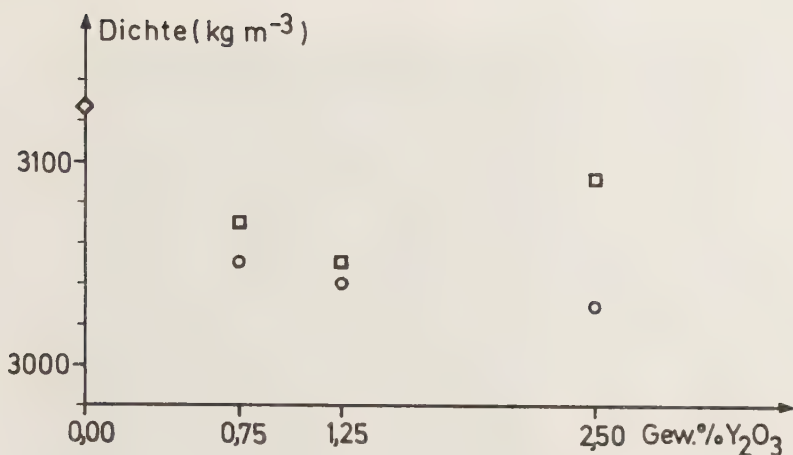


Abb. 6-6 Dichte lithiumoxidstabilisierter beta-Aluminium-oxidkeramik in Abhängigkeit vom Yttriumoxidgehalt und der Zugabeform als Y_2O_3 (○) oder $Y_3Al_5O_{12}$ (□)

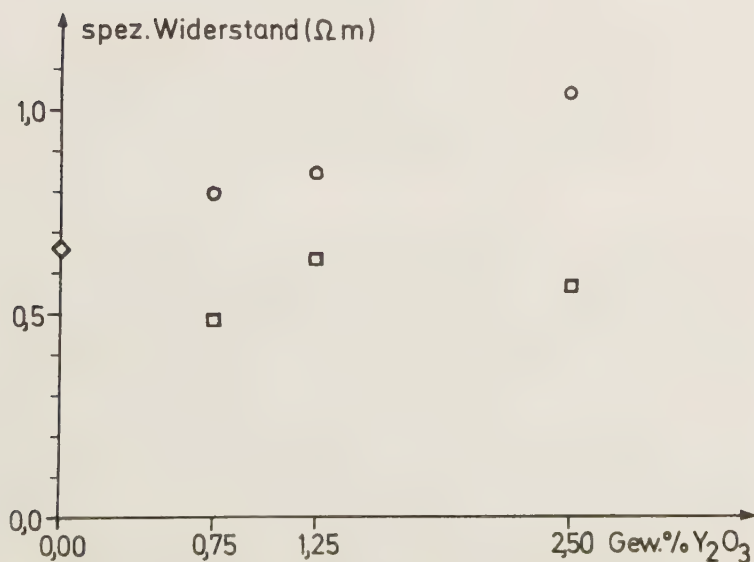


Abb. 6-7 Spez. Widerstand lithiumoxidstabilisierter beta-Aluminiumoxidkeramik in Abhängigkeit vom Yttriumoxidgehalt und der Zugabeform als Y_2O_3 (○) oder $Y_3Al_5O_{12}$ (□)

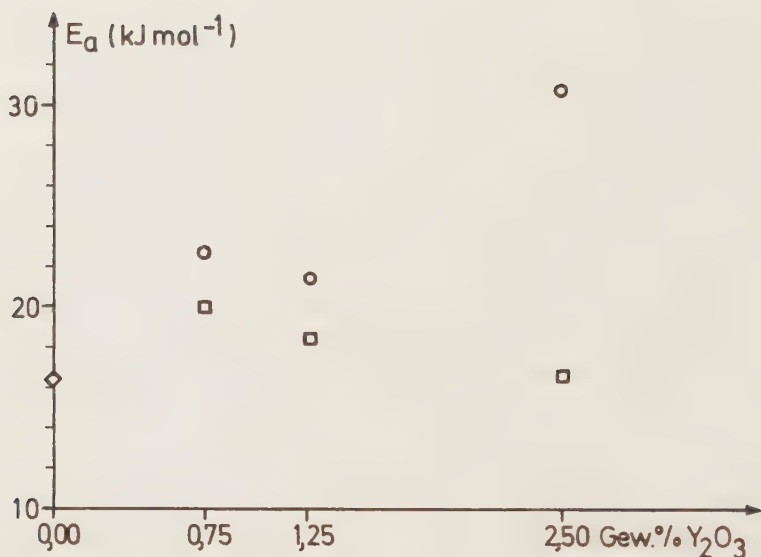
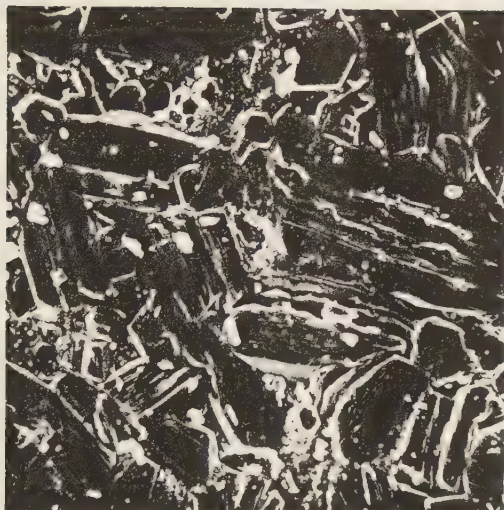


Abb. 6-8 Aktivierungsenergie für die Ionenleitung in lithiumoxidstabilisierter beta-Aluminiumoxidkeramik in Abhängigkeit vom Yttriumoxidgehalt und der Zugabeform als Y_2O_3 (○) oder $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (□)

Um Aufschluß über den Einfluß von Yttriumgranat auf das während des Sinterns gebildete Gefüge der Keramik zu bekommen, wurde das Präparat mit dem höchsten Granatanteil (4.375 Gew.% $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ entsprechend 2.50 Gew.% Y_2O_3) am Rasterelektronenmikroskop untersucht. Ein Ausschnitt aus der Oberfläche der Probe wird hierzu in Abbildung 6-9 gezeigt.

Die Gefügestruktur ist bei Zumischung von Yttriumgranat vergleichbar mit der, durch Dotierung mit reinem Yttriumoxid erhaltenen, Mikrostruktur. Sie ist geprägt von einem extensiven Kornwachstum der beta-Aluminiumoxidkristallite. Die Größe der übermäßig stark gewachsenen Kristallite ist mit Kantenlängen von 30 μm bis 300 μm und Dicken von 30 μm bis 150 μm über einen weiten Bereich verteilt. Diese Kristallite besitzen selbst wiederum eine Feinstruktur. Sie sind



100 μm

Abb. 6-9 Oberfläche einer gesinterten, lithiumoxidstabilisierten beta-Aluminiumoxidkeramik, dotiert mit 4.375 Gew.% $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ entsprechend 2.50 Gew.% Y_2O_3

aus dicht geschichteten Platten in einer Stärke von 2 μm bis 10 μm aufgebaut. Die übermäßig vergrößerten Kristallite sind in eine feinkristalline Matrix mit Korngrößen von 2 μm bis 4 μm eingebettet.

Insgesamt gesehen ist die Gefügebildung von der oxidischen Verbindung nicht abhängig, mit der Yttrium dem System zugeführt wird. Ein unerwünscht starkes Kornwachstum von beta-Aluminiumoxid während des Sinterns wird durch oxidische Yttriumverbindungen begünstigt.

Bei der Auswertung der Guinier-Röntgenaufnahmen von granat-dotierter Keramik konnte die Verbindung $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ wiederum als diskrete Phase nachgewiesen werden. Im Mengenverhältnis β - zu β'' -Phase wurde keine Veränderung im Vergleich zur undotierten Probe festgestellt.

Die Dichte der yttriumhaltigen Präparate ist unabhängig von der Art des Zusatzes als Y_2O_3 oder $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ niedriger als

die der yttriumfreien Vergleichsprobe. Die Absenkung der Probendichte verstärkt sich etwas bei Zugabe von reinem Yttriumoxid. Die schlechtere Dichte beruht hier nicht wie im Fall der Titandotierung auf Spannungsrissen in der Keramik. Sie ist vielmehr auf im Rasterelektronenmikroskop klar erkennbare, unregelmäßig geformte, relativ große Hohlräume mit einer Länge bis zu $100\text{ }\mu\text{m}$ und einer Breite bis zu $40\text{ }\mu\text{m}$ zurückzuführen. Diese Makroporen werden von den übermäßig vergrößerten Kristalliten scharfkantig begrenzt. Die Entstehung derartiger Poren beruht im wesentlichen auf dem kräftigen Kornwachstum im Verlauf des Sinterprozesses. In der Wachstumsphase stoßen sich rasch vergrößernde Kristallite aufeinander. Dabei wird feinkristallines Material eingeschlossen, das dann unter Zurücklassung eines schwer zu verschließenden Hohlraumes von den weiter expandierenden Kristallen verbraucht wird.

Die Frage ist zu verneinen, ob oxidische Yttriumverbindungen wie Magnesiumoxid die Mobilität der Korngrenzen hemmen und dadurch die Verdichtung erschweren. Ein Vergleich der beiden, in diesem Kapitel diskutierten, Temperaturprogramme zur Sinterung von yttriumhaltiger Keramik unterstützt diese Hypothese. Es zeigt sich nämlich dabei, daß eine Verlängerung der Sinterzeit bei Temperaturen $>1500^{\circ}\text{C}$ und eine höhere Spitztemperatur eine geringere Enddichte yttriumdotierter Präparate begünstigen. Dies kann in Gegenwart von Yttrium nur auf das bei hohen Temperaturen anhaltende, zu starke Kornwachstum zurückgeführt werden.

Im Vergleich zur yttriumfreien Probe ändern sich der spezifische Widerstand und die Aktivierungsenergie der Proben mit Granatzusatz nur unwesentlich. Die etwas niedrigeren Werte beruhen auf einem kleineren Korngrenzwiderstand, der durch die Reduzierung der Korngrenzen auf Grund des starken Kristallitwachstums hervorgerufen wird. Ansonsten verhält sich Yttriumgranat in Hinblick auf die elektrischen Eigenschaften der Keramik weitgehend inert.

Somit sollte die mit steigendem Zusatz von Y_2O_3 verbundene

Erhöhung von spezifischen Widerstand und Aktivierungsenergie unter anderem darauf zurückzuführen sein, daß sich ein Teil des entstehenden Yttriumaluminats direkt auf der Oberfläche der beta-Aluminiumoxidkristallite abscheidet. Dadurch kann der Austritt von Natriumionen aus den Leitungsebenen erschwert oder gesperrt werden.

Das Ergebnis der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung einer mit 2.50 Gew.% Y_2O_3 dotierten Probe unterstützt die Annahme eines derartigen Sperrmechanismus. Auf verschiedenen Flächen eines Kristallits, der auf Grund seiner hexagonalen Symmetrie als beta-Aluminiumoxidkristall identifiziert wurde, konnte eine relativ dichte Ablagerung von sehr kleinen Kristalliten einer Fremdphase beobachtet werden (Abbildung 6-10).

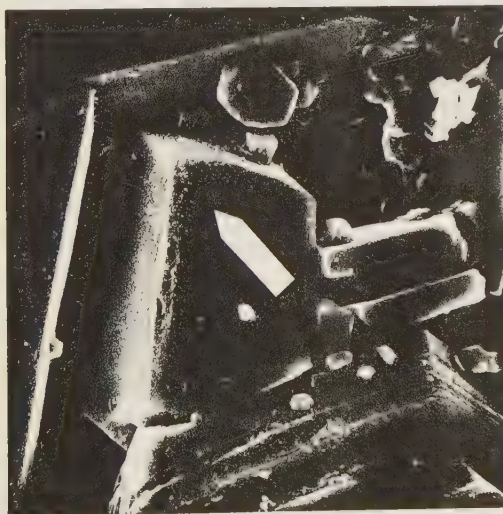


Abb. 6-10 Abscheidung einer Fremdphase auf der Oberfläche eines beta-Aluminiumoxidkristallits in einer lithiumoxidstabilisierten, yttriumoxiddotierten beta-Aluminiumoxidkeramik

Auf Grund der Morphologie der abgeschiedenen Kristallite kann ausgeschlossen werden, daß es sich hierbei um beta-

Aluminiumoxid handelt. Die stäbchenförmigen Kristallite der wahrscheinlich yttriumhaltigen Phase besitzen eine Länge von $0.5\text{ }\mu\text{m}$ bis $1.5\text{ }\mu\text{m}$ und eine Breite von $0.1\text{ }\mu\text{m}$ bis $0.3\text{ }\mu\text{m}$. Sie sind räumlich nicht orientiert und stellenweise miteinander verfilzt (Abbildung 6-11).



Abb. 6-11 Beta-Aluminiumoxidkristallit, bedeckt mit Kristallen einer Fremdphase, in einer lithiumoxidstabilisierten, yttriumoxiddotierten beta-Aluminiumoxidkeramik

Durch eine lokal dichte Bedeckung von beta-Aluminiumoxidkristallen mit einer ionisch isolierenden Fremdphase wird dort der Austritt von Natriumionen stark gehemmt. An derartigen Korngrenzen muß dann der elektrische Widerstand entsprechend ansteigen.

Durch eine Erhöhung der Spitztemperatur und eine Verlängerung der Sinterzeit bei Temperaturen $>1500^{\circ}\text{C}$ konnten die hohen Werte von spezifischem Widerstand und Aktivierungsenergie Y_2O_3 -dotierter Präparate abgesenkt werden. Dies dürfte auf eine Verringerung des Korngrenz Widerstandes durch

das dann stärkere Kornwachstum oder auf eine Abnahme von blockierten Korngrenzen zurückführbar sein.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß dreiwertige Yttriumionen nicht oder nur in äußerst geringer Menge in den Spinellblock von beta-Aluminiumoxid eingebaut werden, obwohl sie mit einem Radius < 97 pm das Kriterium (68) für eine mögliche Substitution der Aluminiumionen erfüllen. Damit ein Austausch von Aluminium gegen andere Ionen stattfinden kann, muß offenbar als weitere Voraussetzung gefordert werden, daß die zur Dotierung vorgesehenen Ionen selbst Verbindungen im Spinelltyp AB_2O_4 bilden. Diese Bedingung wird weder von Yttrium noch von Niob erfüllt.

Auf Grund des in Gegenwart oxidischer Yttriumverbindungen übermäßig starken Kornwachstums von lithiumoxidstabilisiertem beta-Aluminiumoxid erscheint ein Yttriumzusatz nicht empfehlenswert zu sein.

Trotz der Vorbehalte gegenüber einer Yttriumoxiddotierung wurde in einer weiteren Versuchsserie die Änderung wichtiger Eigenschaften von beta-Aluminiumoxidkeramik bei Zusatz von Yttriumoxid und von Titandioxid als zweiter Fremdkomponente untersucht. Diese Experimente, über die im nachfolgenden Kapitel 7 berichtet wird, waren insofern lohnend, als sich beide Komponenten etwa hinsichtlich eines Einbaus in den Spinellblock oder einer Forcierung des Kristallwachstums von beta-Aluminiumoxid sehr unterschiedlich verhalten.

7. Zum Einfluß einer gemeinsamen Titan- und Yttriumdotierung auf verschiedene Eigenschaften von beta-Aluminiumoxid-keramik

In den vorausgegangenen Kapiteln vier und sechs wurde unter anderem bereits ausgeführt, daß Titandioxid in den Spinellblock von beta-Aluminiumoxid eingebaut wird. Es fördert das Sintern von polykristallinem beta-Aluminiumoxid durch eine intermediäre Freisetzung von NaAlO_2 und einem damit verbundenen verstärkten Auftreten lokaler Schmelzflüsse. Im Mengenverhältnis der beiden beta-Phasen bewirkt ein Titanzusatz eine Verschiebung der Anteile zugunsten der β -Phase. Zugesehtes Yttriumoxid wird in das beta-Aluminiumoxidgitter nicht eingebaut, sondern es reagiert mit Aluminiumoxid zu Yttriumaluminat $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Durch die Dotierung mit Yttriumoxid wird das Kornwachstum von beta-Aluminiumoxid stark gefördert. Das Verhältnis von β' -Phase zu β -Phase wird innerhalb der Nachweisbarkeitsgrenze nicht beeinflußt.

Der Einfluß der gemeinsam zugegebenen Verbindungen Yttriumoxid und Titandioxid auf beta-Aluminiumoxidkeramik wurde in zwei Versuchsreihen geprüft. Hierbei war die chemische Zusammensetzung des lithiumoxidstabilisierten beta-Aluminiumoxidgrundkörpers geringfügig verschieden. Die Zumischung von Titandioxid und Yttriumoxid erfolgte einmal direkt als Oxid und dann als eine ethanolische Lösung von Titan- und Yttriumverbindungen, die bei höheren Temperaturen zum Oxid abgebaut werden.

Für die erste Versuchsserie ist die Ausgangszusammensetzung der untersuchten Proben in Abhängigkeit vom Titandioxid- und Yttriumoxidzusatz in Tabelle 7-1 in einer beta-Aluminiumoxidstöchiometrie dargestellt. Neben den üblichen Ausgangsstoffen zur Präparation von beta-Aluminiumoxid wurden zur Dotierung Y_2O_3 (Fluka Nr.95833) und TiO_2 (Merck Nr.808) eingesetzt. Alle Komponenten wurden gemeinsam vermahlen und, wie in Kapitel 3.1 geschildert, verarbeitet. Die Proben wurden mit einem Druck von 830 MPa jeweils fünf Minuten gepreßt

und nach Ausbrand des Binders zwei Stunden bei 1000°C vorge-
tempert. Die Präparate wurden 15 min bei 1600°C und 45 min
bei 1520°C gesintert und abschließend 30 min bei 1330°C ge-
tempert.

Tab. 7-1 Zusammensetzung der Ausgangsprodukte zur Synthese
von titandioxid- und yttriumoxiddotiertem, Li₂O-
stabilisiertem beta-Aluminiumoxid

Zusätze (Gew.%)		Eduktzusammensetzung, angegeben in einer beta-Aluminiumoxidstöchiometrie
Y ₂ O ₃	TiO ₂	
0.00	0.00	Na _{1.600} Li _{0.300} Al _{10.700} O ₁₇
0.50	1.25	Na _{1.579} Li _{0.296} Al _{10.556} Y _{0.0267} Ti _{0.0942} O ₁₇
1.00	1.25	Na _{1.574} Li _{0.295} Al _{10.531} Y _{0.0535} Ti _{0.0942} O ₁₇

Nach dem Sintern waren im Vergleich zu der reinen beta-Alu-
miniumoxidprobe sowohl die Dichte als auch der spezifische
Widerstand und die Aktivierungsenergie der beiden dotierten
Präparate niedriger (Tabelle 7-2).

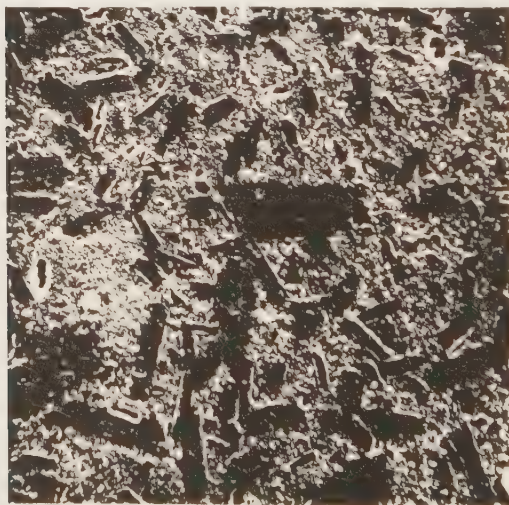
Tab. 7-2 Abhängigkeit der Dichte, des spezifischen Widerstan-
des und der Aktivierungsenergie für die Ionenleitung
von der Menge an zugesetztem TiO₂ und Y₂O₃

Dotierung (Gew.%)		Dichte (kg m ⁻³)	spez. Widerstand (Ωm)		E _a (kJ mol ⁻¹)
Y ₂ O ₃	TiO ₂		300°C	350°C	
0.00	0.00	3128	2.109	1.445	27.19
0.50	1.25	3084	1.576	1.224	19.98
1.00	1.25	3053	1.379	1.113	17.67

Die röntgenographische Untersuchung der dotierten Proben
ergab, qualitativ betrachtet, eine Zunahme des Anteils der

natriumärmeren β -Aluminiumoxidphase, die auf den Zusatz von Titandioxid zurückführbar ist. Es wurden wiederum Röntgenreflexe gefunden, die mit den Linienlagen von β - und β' -Aluminiumoxid nicht übereinstimmen. Diese Interferenzen konnten dem während der Sinterung von β -Aluminiumoxid in Gegenwart von Yttriumoxid üblicherweise gebildeten Yttriumaluminat $Y_3Al_5O_{12}$ und einer neu auftretenden Komponente Yttriumpyrotitanat zugeordnet werden. Der überwiegende Teil des zugesetzten Yttriumoxids reagierte zu $Y_3Al_5O_{12}$.

Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Keramik ließ deutlich den Einfluß der Yttriumoxidzumischung auf die Gefügeausbildung erkennen. In eine feinkörnige Matrix mit Kristallitgrößen von meist $2\text{ }\mu\text{m}$ bis $6\text{ }\mu\text{m}$ und selten bis $10\text{ }\mu\text{m}$ waren extensiv gewachsene Kristallite mit einer Größe von etwa $80\text{ }\mu\text{m}$ bis $120\text{ }\mu\text{m}$ und weniger oft von $40\text{ }\mu\text{m}$ bis $75\text{ }\mu\text{m}$ eingebettet (Abbildung 7-1).



100 μm

Abb. 7-1 Gefüge einer gesinterten, lithiumoxidstabilisierten β -Aluminiumoxidkeramik, dotiert mit 1.00 Gew.% Y_2O_3 und 1.25 Gew.% TiO_2

Das Gefüge wird von den stark vergrößerten Kristalliten nicht in dem gleichen Ausmaß wie bei reiner Yttriumoxid-dotierung (Kapitel 6) geprägt. Das Verhältnis zwischen grob- und feinkörniger Fraktion beträgt hier etwa 1 : 1. Dies ist sicher zum großen Teil auf die vergleichsweise moderaten Sinterbedingungen zurückzuführen, die wegen des zugesetzten Titandioxids als nötig erachtet worden waren.

Die Übermäßig gewachsenen Kristallite haben wiederum eine Feinstruktur. Sie bestehen aus einem Stapel dichtest geschichteter, plattenförmiger Kristallite mit einer Stärke von 0.20 μm bis 2.50 μm , die im Ausnahmefall um den Faktor vier überschritten wird. Die Platten selbst enthalten gelegentlich runde bis ovale Poren mit einem Durchmesser von 2 μm bis 4 μm . Die Kristallite aus der feinkristallinen Matrix sind dünne Plättchen mit einem meist deutlich hexagonalem Habitus.

Die geringere Dichte der dotierten Präparate hat ihre Ursache sowohl in dem Titandioxid- als auch in dem Yttriumoxidzusatz. Auf Grund der Röntgenaufnahmen ist davon auszugehen, daß der weit überwiegende Anteil des zugesetzten Yttriumoxids zu Yttriumaluminat abreagiert. Somit steht für den Einbau in den Spinellblock nur eine geringe Menge des zugefügten Titandioxids nicht zur Verfügung, da die Bildung von Yttriumpyrotitanat nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt. Durch die mögliche hohe Einbaurate von Titandioxid in den Spinellblock sind in den Bruchflächen der Proben titan typische Spannungsrisse mit einer Länge von ca. 80 μm bis 120 μm und einer Breite von 5 μm bis 15 μm erkennbar. Diese Risse werden durch Wände begrenzt, die aus feinkristallinem beta-Aluminiumoxid mit einer durchschnittlichen Korngröße von 2 μm bis 5 μm aufgebaut sind. Die Proben enthalten ferner die speziell bei starkem Kornwachstum auftretenden, unregelmäßigen Poren mit einem Durchmesser von ca. 5 μm bis 20 μm , die von den Grenzflächen übermäßig gewachsener Kristallite scharfkantig begrenzt werden.

Durch die Dotierung wurde ein niedrigerer spezifischer Wider-

stand erreicht. Dies ist einerseits mit einem kleineren Korngrenzwiderstand durch die mengenmäßige Verringerung der Korngrenzen auf Grund des von Yttriumoxid kräftig stimulierten Kornwachstums erklärbar. Andererseits sollten die mikrokristallinen Bereiche in der Keramik durch das Auftreten titanstimulierter Mikroschmelzflüsse besser gesintert sein. Dadurch sinkt der Korngrenzwiderstand ebenfalls ab, sofern kein auf den Kornoberflächen abgeschiedenes NaAlO_2 die Natriumionenwanderung hemmt. Die Aktivierungsenergie für die Ionenleitung schwankt in der Regel innerhalb der Kristallite nur geringfügig. Ihre Abnahme begründet sich somit auch auf einer Absenkung der Energiebarriere für die interkristalline Ionenwanderung.

Die im Rahmen der Yttriumoxiddotierung (Kapitel 6) diskutierte Blockade der Korngrenzen von beta-Aluminiumoxid durch die Abscheidung von Yttriumaluminat tritt bei gleichzeitiger Dotierung mit Titandioxid offenbar nicht mehr auf. Dieser Befund wird verständlich, wenn man annimmt, daß bei der Disproportionierung titandotierter β'' -Phasen das NaAlO_2 nahe an der Kornoberfläche entsteht, während sich der Kristallkern in die β -Phase umwandelt. Die zur Bildung von NaAlO_2 benötigten Aluminium- und Sauerstoffionen stammen direkt aus der Oberflächenregion, und die Natriumionen können auf Grund ihrer hohen Beweglichkeit auch aus dem Kristallzentrum abgezogen werden. Wird dann das NaAlO_2 abgespalten, werden auf der ursprünglichen Oberfläche abgeschiedene Fremdphasen mit entfernt. Bildet sich im Zuge der Disproportionierung der β'' -Phase eine Mikroschmelze, so kann dadurch die Agglomeration von Fremdphasen zu für die Leitfähigkeit unschädlichen Partikeln begünstigt werden. Die gerade diskutierten Prozesse können prinzipiell dazu beitragen, daß der Korngrenzwiderstand sinkt.

In der zweiten Versuchsreihe wurde die Menge der zur Dotierung eingesetzten Oxide Titandioxid und Yttriumoxid jeweils reduziert. Beide Komponenten wurden für eine möglichst homogene Verteilung in gelöster Form eines zum Oxid abbaubaren Vorproduktes den Ansätzen zugefügt. Dazu wurden $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

(Merck Nr.12516) und Titan-tetraethanolat (Schuchardt Nr. 13812) in absolutem Ethanol aufgelöst und mit einer ethanolischen Aufschlammung der anderen Ausgangsprodukte vermahlen. Durch Zugabe von wenig ammoniakalischem Wasser wurden die Hydroxide beider Komponenten ausgefällt. Nach der Trocknung wurden die Ansätze wie üblich verarbeitet (Kapitel 3.1). Die Proben wurden mit einem Druck von 750 MPa gepreßt und nach Ausbrand des Binders sechs Stunden bei 1000°C vorgetempert. Die Präparate wurden zur Sinterung innerhalb von einer Stunde von 1500°C auf 1700°C aufgeheizt, dann 6 min bei 1700°C, vierzig Minuten bei 1610°C und zwanzig Minuten bei 1550°C geglüht. Die Proben wurden zweieinhalb Stunden bei 1490°C nachgetempert. Die Ausgangszusammensetzung der untersuchten Ansätze ist in Abhängigkeit vom Titandioxid- und Yttriumoxidzusatz in einer beta-Aluminiumoxidstöchiometrie in Tabelle 7-3 dargestellt.

Tab. 7-3 Zusammensetzung der Ausgangsprodukte zur Synthese von titandioxid- und yttriumoxiddotiertem, Li₂O-stabilisiertem beta-Aluminiumoxid

Zusätze (Gew.%)		Eduktzusammensetzung, angegeben in einer beta-Aluminiumoxidstöchiometrie
Y ₂ O ₃	TiO ₂	
0.00	0.00	Na _{1.728} Li _{0.283} Al _{10.663} O ₁₇
0.25	0.25	Na _{1.721} Li _{0.281} Al _{10.628} Y _{0.0133} Ti _{0.0188} O ₁₇
0.25	0.50	Na _{1.717} Li _{0.280} Al _{10.604} Y _{0.0133} Ti _{0.0377} O ₁₇
0.25	0.00	Na _{1.725} Li _{0.282} Al _{10.651} Y _{0.0133} O ₁₇
0.00	0.25	Na _{1.724} Li _{0.282} Al _{10.639} Ti _{0.0188} O ₁₇
0.00	0.50	Na _{1.720} Li _{0.282} Al _{10.616} Ti _{0.0376} O ₁₇

Nach dem Sintern war das Gefüge der yttriumoxidhaltigen Keramik sowohl mit als auch ohne Titandioxidzusatz sehr grobkristallin. Diese Proben waren deshalb sehr brüchig.

Die Dichte der titandotierten Präparate ist deutlich niedriger als die der yttriumdotierten Proben. Bei Yttriumzusatz

liegt die Dichte unabhängig von einer zusätzlichen Titandioxidzumischung auf dem Niveau der nicht dotierten Referenzprobe (Tabelle 7-4).

Tab. 7-4 Abhängigkeit der Dichte, des spezifischen Widerstandes und der Aktivierungsenergie für die Ionenleitung von der Menge an zugesetztem TiO_2 und Y_2O_3

Dotierung (Gew.%)		Dichte (kg m^{-3})	spez. Widerstand (Ωm)		E_a (kJ mol^{-1})
Y_2O_3	TiO_2		300°C	350°C	
0.00	0.00	3081	0.349	0.279	18.20
0.25	0.25	3074	0.363	0.265	23.37
0.25	0.50	3078	0.346	0.258	22.32
0.25	0.00	3089	0.556	0.421	21.47
0.00	0.25	3039	0.482	0.292	34.64
0.00	0.50	3023	0.455	0.362	18.59

In dieser Versuchsreihe findet man die bei Titandioxidzusatz auftretende Absenkung der Dichte der gesinterten Keramik nicht, wenn gleichzeitig Yttriumoxid zugemischt wurde. Es besteht nun prinzipiell die Möglichkeit, daß wegen einer Bildung von $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ das für den Einbau in den Spinellblock zur Verfügung stehende Titandioxid verringert wird. Nach genauer Betrachtung der stöchiometrischen Verhältnisse ist diese Annahme aber nicht gerechtfertigt. Bei einer quantitativen Bildung von $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ bleiben in der mit 0.50 Gew.% TiO_2 und 0.25 Gew.% Y_2O_3 dotierten Probe noch 30 mol% Titanionen mehr für den Spinellblockeinbau übrig als in der mit 0.25 Gew.% TiO_2 dotierten Probe. Damit müßte sich das yttrium- und titandotierte Präparat wie ein rein titanhaltiges verhalten, und die Dichte müßte abnehmen.

Die Röntgenaufnahme einer Probe der gemischtdotierten beta-

Aluminiumoxidkeramik ergab bezüglich der Phasenzusammensetzung, daß neben β - und β' -Aluminiumoxid als weitere Phase nur $Y_3Al_5O_{12}$ röntgenographisch erfaßbar ist. Somit sollte eine Bildung von $Y_2Ti_2O_7$ keine wesentliche Rolle spielen.

Die Hauptursache für eine niedrigere Dichte bei Titanzusatz ist das Entstehen von Mikrorissen in der Keramik. Aus der Phasenzusammensetzung erwächst kein Anhaltspunkt in Hinblick auf die Verhinderung der Dichteabnahme titanhaltiger Keramik durch einen Zusatz von Yttriumoxid. Somit kann in Betracht gezogen werden, daß durch feinverteiltes $Y_3Al_5O_{12}$ entweder die Rißbildung selbst oder die Ausdehnung der Risse gehemmt wird. Eine derartige Eigenschaft von $Y_3Al_5O_{12}$ wäre natürlich wünschenswert. Auf Grund der starken Forcierung des Kornwachstums von β -Aluminiumoxid ist aber die Gegenwart oxidischer Yttriumverbindungen äußerst ungünstig.

Der spezifische Widerstand der gesinterten, yttrium- und titandotierten Präparate liegt auf dem Niveau der undotierten Referenzprobe. Er ist im Vergleich zu den einfach dotierten Präparaten deutlich niedriger (Tabelle 7-4). Die Aktivierungsenergie der Ionenleitung ist geringfügig höher als bei der Vergleichsprobe. Der Widerstand der titan- und yttriumhaltigen Proben wird durch eine Änderung des Mengenverhältnisses β' -Phase zu β -Phase nicht beeinflusst.

Bei Dotierung mit TiO_2 und Y_2O_3 wird wahrscheinlich die bei Einzelzugabe der beiden Komponenten ausgelöste Hemmung des Natriumionenflusses an den Korngrenzen weitgehend aufgehoben, womit schließlich der Korngrenzwiderstand abnimmt. Das auf den Oberflächen der β -Aluminiumoxidkristallite abgelagerte und die Ionenwanderung blockierende Yttriumaluminat könnte im Verlauf der von Titandioxid initiierten Disproportionierung der β' -Phase von den Grenzflächen entfernt werden. Im weiteren Ablauf könnte die Aggregation dieser Fremdphase durch die verstärkt auftretenden Mikro-

schmelzen eutektischer Gemische in den Systemen NaAlO_2 - β -Phase und NaAlO_2 - LiAlO_2 - β'' -Phase gefördert werden. Der Abbau von NaAlO_2 , das auf Grund der Titandotierung freigesetzt worden ist und selbst unter Umständen den Ionenfluß an den Korngrenzen stört, könnte wegen des starken Kornwachstums, das durch oxidisch gebundenes Yttrium forciert wird, rascher vonstatten gehen.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß der Einbau von Titanionen in den Spinellblock in Relation zu einer möglichen Bildung von Yttriumpyrotitanat eindeutig favorisiert ist. Das zugesetzte Yttriumoxid reagiert weitgehend quantitativ mit Aluminiumoxid zu dem Yttriumgranat $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Der Einfluß der beiden zur Dotierung eingesetzten Oxide wird in den Eigenschaften der Keramik jeweils wieder erkennbar. So beobachtet man zum Beispiel das in Gegenwart von Yttriumoxid auftretende, verstärkte Kornwachstum. Speziell bei höherem Titangehalt findet man mengenmäßig einen Zuwachs an β -Aluminiumoxid und die typischerweise vorhandenen Mikrorisse in der Keramik. Obwohl die elektrischen Eigenschaften der titan- und yttriumdotierten Keramik nicht beeinträchtigt sind, sollte wegen der ungünstigen Gefügeausbildung von einem Titan- und Yttriumzusatz Abstand genommen werden.

8. Die Stabilisierung der Hochtemperaturphase γ -Natriumaluminat

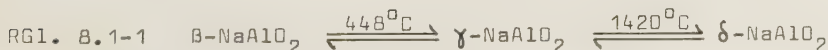
Die Verbindung Natriumaluminat ist ein häufig verwendetes Ausgangsprodukt für die Herstellung von beta-Aluminiumoxid-keramik. Sie wurde für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten beta-Aluminiumoxidpräparate als natriumoxidliefernde Komponente regelmäßig eingesetzt. Natriumaluminat spielt auch bei der Verdichtung von polykristallinem beta-Aluminiumoxid während des Sinterns, wie bereits berichtet, eine wichtige unterstützende Rolle. Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit neuen Aspekten in Hinblick auf die Stabilität der Hochtemperaturmodifikation γ - NaAlO_2 , die sich im Verlauf der Untersuchungen zur Titandotierung von beta-Aluminiumoxid ergeben haben.

8.1. Modifikationen von Natriumaluminat und ihre Darstellung

Von der Verbindung Natriumaluminat sind bis heute folgende vier Modifikationen bekannt (112):

- α - NaAlO_2 (Hochdruckphase)
- β - NaAlO_2
- γ - NaAlO_2 (Hochtemperaturphase)
- δ - NaAlO_2 (Hochtemperaturphase)

Die unter Normalbedingungen existente Phase β - NaAlO_2 kann aus einer natriumoxidhaltigen Komponente wie Na_2CO_3 oder NaOH durch eine Festkörperreaktion mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder Al_2O_3 bei Temperaturen von 900°C bis 1000°C einfach synthetisiert werden. Die hier nur am Rande erwähnenswerte Hochdruckphase α - NaAlO_2 erhält man aus β - NaAlO_2 bei einem Druck von 11 GPa und bei einer Temperatur von 900°C (113). Die beiden Hochtemperaturmodifikationen γ - und δ - NaAlO_2 bilden sich über reversible Phasenübergänge (114) aus β - NaAlO_2 (RG1.8.1-1).



Für das im Rahmen dieser Arbeit benötigte β - NaAlO_2 wurden

für die Synthese als Ausgangsstoffe wasserfreies Na_2CO_3 (Merck Nr.6398) und $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Merck Nr.1093) verwendet (116). Beide Komponenten wurden stöchiometrisch eingesetzt, in der Reibemühle miteinander vermahlen und in eine Platinschale gegeben. Von Raumtemperatur ausgehend wurde mit zwei Haltepunkten bei 370°C und 860°C auf 1000°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde dann mindestens vierundzwanzig Stunden geglüht. Die röntgenographische Reinheitskontrolle des Reaktionsproduktes bestätigte eine quantitative Umsetzung zu Natriumaluminat, wobei die bei Raumtemperatur stabile Modifikation $\beta\text{-NaAlO}_2$ phasenrein nachgewiesen werden konnte.

8.2. Zur Struktur der verschiedenen Modifikationen von Natriumaluminat

Die Struktur der Hochtemperaturphase $\delta\text{-NaAlO}_2$ konnte experimentell bisher noch nicht aufgeklärt werden. Der Existenzbereich der Phase liegt bei so hohen Temperaturen, daß sich $\delta\text{-NaAlO}_2$ bereits während der Röntgenuntersuchung unter Verlust von Natriumoxid in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ umwandelt. Für $\delta\text{-NaAlO}_2$ wird als wahrscheinliche Struktur die Cristobalit-Struktur angenommen, in der auch KAlO_2 kristallisiert (114). Die wichtigsten kristallographischen Daten der restlichen drei Natriumaluminatphasen sind in Tabelle 8.2-1 zusammengestellt (113, 114, 115).

Tab. 8.2-1 Kristallographische Daten der Modifikationen von Natriumaluminat (ohne $\delta\text{-NaAlO}_2$)

Phase	Kristallsystem	Raumgruppe	Kristallographische Achsen (pm)		
			a	b	c
$\alpha\text{-NaAlO}_2$	hexagonal	$R\bar{3}m$	286.8	286.8	1588
$\beta\text{-NaAlO}_2$	orthorhombisch	$Pna2_1$	537.6	521.6	707.5
$\gamma\text{-NaAlO}_2$	tetragonal	$P4_12_12$	532.5	532.5	705.8

Im Gegensatz zu den beiden Normaldruckmodifikationen β - und γ - NaAlO_2 mit tetraedrischer Koordination der Kationen durch Sauerstoffionen sind in der Hochdruckphase α - NaAlO_2 die Kationen oktaedrisch von Sauerstoff umgeben. Dieser Strukturtyp kann auch als Überstruktur des NaCl -Gitters aufgefaßt werden, wenn die Elementarzelle in Richtung der dreizähligen Achse gedehnt wird (117, 118).

Eine genauere Kenntnis der Struktur der β - und γ -Phase von Natriumaluminat ist in diesem Rahmen bedeutsamer. Die Struktur der beiden Phasen läßt sich problemlos von dem Basis-Strukturtyp des hexagonalen Zinksulfids (Wurtzit) ableiten. Das Strukturprinzip des Wurtzit (ZnO , ZnS) ist in Abbildung B.2-1 schematisch wiedergegeben. Gezeichnet wurde eine Sauerstoffschicht mit den Kationen in den entsprechenden Lücken. Die folgende, nicht gezeichnete Schicht liegt so, daß sich jeweils direkt über einem Kation ein Sauerstoffion befindet.

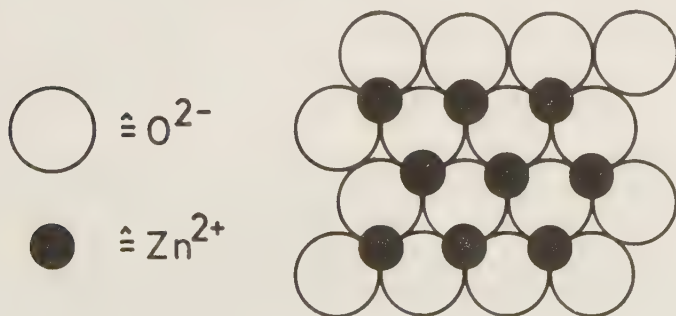


Abb. B.2-1 Schematische Darstellung von ZnO ($\text{P6}_3\text{mc}$)

In einer hexagonal dichtesten Packung von N Anionen sind $2N$ Tetraederlücken und N Oktaederlücken. In ZnO ist die Hälfte der Tetraederlücken besetzt, wobei die Zinkionen auf äquivalenten Tetraederpositionen liegen.

Die lineare Anordnung von Kationen gleicher Art in ZnO wird in $\beta\text{-NaAlO}_2$ durch eine alternierende ersetzt. Die Kationen befinden sich wiederum auf äquivalenten Tetraederplätzen. Die hexagonale Symmetrie von ZnO wird in $\beta\text{-NaAlO}_2$ zu einer orthorhombischen erniedrigt. Die c-Richtung umfaßt zwei jeweils hexagonal -ABABA- gepackte Sauerstoffion- und Kationenschichten. Die Struktur von $\beta\text{-NaAlO}_2$ ist schematisch in Abbildung 8.2-2 skizziert (119,120).

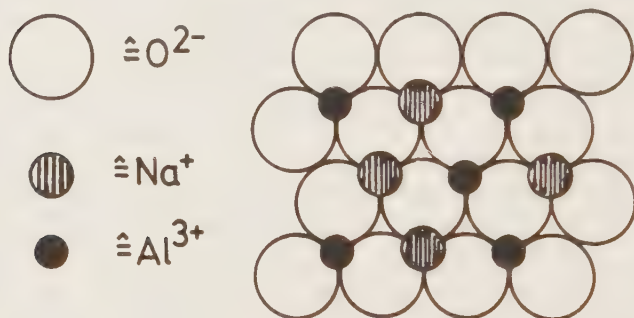


Abb. 8.2-2 Schematische Darstellung von $\beta\text{-NaAlO}_2$ ($\text{Pna}2_1$)

Im Gegensatz zu $\beta\text{-NaAlO}_2$, das als Wurtzit-Überstruktur mit der Kationensequenz als Variable aufgefaßt werden kann, sind die Kationen in $\gamma\text{-NaAlO}_2$ (121,122) über beide nicht äquivalente Tetraederlücken verteilt. Hieraus ergibt sich als zweite Variable das Verhältnis besetzt zu leer der Tetraederlücken.

In dem in Abbildung 8.2-3 gezeigten Strukturschema koordinieren drei Sauerstoffe der gezeichneten Schicht die nicht markierten Kationen. Das vierte Sauerstoffion liegt direkt über dem Kation in der nächsten Schicht. Die mit einem weißen Kreis markierten Kationen sitzen über den Sauerstoffionen der gezeichneten Schicht und werden von drei weiteren aus der darüber befindlichen Sauerstoffschicht tetraedrisch koordiniert.

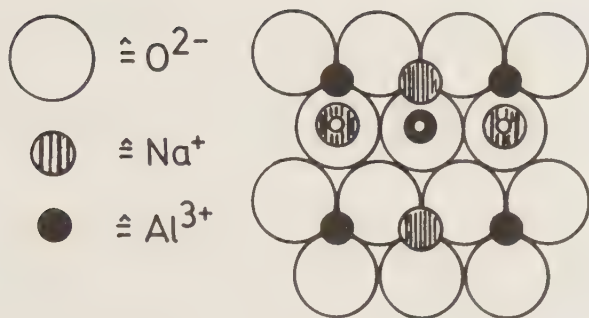


Abb. 8.2-3 Schematische Darstellung von γ - NaAlO_2 ($P4_12_12$)

In γ - NaAlO_2 sind die MO_4 -Tetraeder in Bezug auf ihre Basis verschieden orientiert, und ihre Spitzen weisen sowohl nach oben als auch nach unten. Vom Verknüpfungsschema her betrachtet sind in β - NaAlO_2 alle MO_4 -Tetraeder ausschließlich eckenverknüpft. Dagegen treten in γ - NaAlO_2 über gemeinsame Ecken und Kanten verbundene Tetraeder auf, da in dieser Verbindung beide Arten von Tetraederlücken besetzt sind (Abbildung 8.2-4).

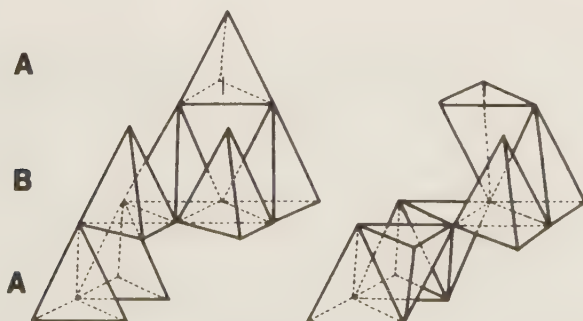


Abb. 8.2-4 Strukturschema von β - NaAlO_2 (links) mit ausschließlich eckenverknüpften Tetraedern und von γ - NaAlO_2 (rechts) mit ecken- und kantenverknüpften Tetraedern (123)

8.3. Die Stabilisierung der Hochtemperaturphase γ -NaAlO₂ durch Zusatz von Titandioxid

8.3.1. Die Phasenzusammensetzung von bei 1000°C getemperten Gemischen aus β -NaAlO₂ und TiO₂

Im Rahmen dieser Versuchsreihe wurden als Ausgangsprodukte β -NaAlO₂ (Synthese siehe Kap.8.1) und Titandioxid entweder als Rutil (Merck Nr.808) oder ethanolische Lösung von Titan-tetraethanolat (Schuchardt Nr.13812) eingesetzt. Die Edukte wurden im Mörser unter Ethanolzusatz gründlich vermengt. Bei Verwendung des Titansäureesters wurde der Mischung wenig ammoniakalisches Wasser zugesetzt, um den Ester vollständig zu hydrolysieren. Nachdem die Ansätze im Trockenschrank getrocknet worden waren (110°C), wurden sie im Platintiegel bei 1000°C getempert. Tabelle 8.3.1-1 zeigt die röntgenographisch erfaßbaren Phasen in den Reaktionsgemischen nach dem Abkühlen in Relation zur Temperzeit bei 1000°C und zu dem Titandioxidzusatz.

Tab. 8.3.1-1 Phasenbestand in bei 1000°C geprühten Gemischen aus Titandioxid und Natriumaluminat (x) $\hat{=}$ Titandioxidzusatz als Rutil)

Zusammensetzung (mol)		Temperzeit (h)	Phasenbestand		
NaAlO ₂	TiO ₂		β -NaAlO ₂	γ -NaAlO ₂	Na ₂ Ti ₃ O ₇
9.00	1.00(x)	2	-	++++	+
9.00	1.00(x)	4	-	++++	+
9.00	1.00(x)	16	-	+++++	-
9.90	0.10	2	++	+++	-
9.90	0.10	16	+	++++	-
9.80	0.20	2	++	+++	-
9.80	0.20	16	+	+++	-
9.70	0.30	2	++	+++	-
9.70	0.30	16	+	++++	-

Die zwischen 448°C und 1420°C beständige Hochtemperaturphase $\gamma\text{-NaAlO}_2$ wandelt sich undotiert auch bei raschem Abkühlen in die bei Raumtemperatur beständige Modifikation $\beta\text{-NaAlO}_2$ um. Durch den Zusatz von Titandioxid zu Natriumaluminat gelingt es nun offenbar, den Existenzbereich von $\gamma\text{-NaAlO}_2$ bis Raumtemperatur auszuweiten.

Eine kinetische Hemmung der Umwandlung der γ -Phase in die β -Phase ist weitgehend auszuschließen. Fünftägiges Tempern bei 250°C oder 400°C titanhaltiger Natriumaluminatpräparate, die vorher sechzehn Stunden bei 1000°C geglüht worden waren, führte zu keinerlei Veränderung in der Phasenzusammensetzung.

Eine Ausnahme bildet der Ansatz mit dem molaren Mischungsverhältnis $\text{NaAlO}_2 : \text{TiO}_2$ wie 9 : 1. In Proben mit dieser Zusammensetzung konnte nach einer Reaktionszeit von sechzehn Stunden bei 1000°C das Natriumtitanat $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ als diskrete Phase nicht mehr nachgewiesen werden. Wurde anschließend fünf Tage bei 250°C getempert, konnte erneut eine geringe Menge $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ röntgenographisch beobachtet werden. Durch diese minimale Abspaltung von $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ wurde die Stabilität der Hochtemperaturphase $\gamma\text{-NaAlO}_2$ nicht beeinflusst, da für diesen Zweck schon kleinere Titandioxidanteile ausreichen.

8.3.2. Der Einfluß des Titandioxidzusatzes auf die Gitterkonstanten der Hochtemperaturphase $\gamma\text{-NaAlO}_2$

Die Inspektion der Guinieraufnahmen titandioxidstabilisierter $\gamma\text{-NaAlO}_2$ -Proben ergab, daß mit wachsendem Titangehalt und abnehmenden d-Werten zunehmend eine Verbreiterung der Röntgenreflexe auftritt. Bei einem Mischungsverhältnis $\text{NaAlO}_2 : \text{TiO}_2$ wie 9 : 1 findet man nach einer Reaktionszeit von zwei und vier Stunden bei 1000°C im Produkt eine Abspaltung der intensitätsstarken Interferenzen von $\gamma\text{-NaAlO}_2$ in zwei getrennte Linien (Tabelle 8.3.2-1). Inwieweit auch die übrigen Röntgenlinien aufgesplittet sind, konnte nicht sicher festgestellt werden. Diese Interferenzen waren zu

Tab. 8.3.2-1 Indiziertes Röntgenpulverdiagramm von γ -NaAlO₂,
hergestellt aus 9 NaAlO₂ + TiO₂ durch vier-
stündiges Glühen bei 1000°C

d _{beo.} (pm)	d _{Lit.} (pm)	h k l	I/I _{1beo.}	I/I _{1Lit.}
425.6	425.0	1 0 1	90	90
376.6	378.0	1 1 0	40	30
332.6	332.0	1 1 1	60	70
295.4	294.0	1 0 2	100	100
294.2			70	
266.4	265.0	2 0 0	100	100
265.6			70	
258.3	259.0	1 1 2	80	95
257.6			50	
238.2	238.0	2 1 0	20	20
225.7	226.0	2 1 1	20	20
216.4	215.0	1 0 3	20	40
213.3	212.0	2 0 2	10	10
200.6	199.4	1 1 3	70	65
199.9			30	
198.1	197.0	2 1 2	80	85
197.5			30	
189.9	188.1	2 2 0	70	85
188.6			20	
182.1	181.6	2 2 1	20	25
177.5	174.7	2 0 3	80	85
176.9			30	
172.5	171.9	3 0 1	20	20
168.5	168.1	3 1 0	20	25
166.4	167.4	2 1 3	20	25
164.1	165.8	2 2 2	10	10
158.9	158.7	3 0 2	70	95
158.4			20	
152.4	151.8	3 1 2	50	80
151.9			10	
147.9	147.1	2 0 4	50	90
147.3			10	
142.5	141.8	3 0 3	30	55
142.1			5	
137.4	136.6	3 1 3	30	40

diffus und intensitätsschwach. Da diese Linien zu höheren 4 θ -Werten hin auffallend verbreitert waren, kann angenommen werden, daß alle Röntgenreflexe zu niedrigeren d-Werten hin in zwei Interferenzen aufgespalten sind.

Auf Grund dieser Ergebnisse muß man von der Existenz zweier Phasen mit γ - NaAlO_2 -Struktur und unterschiedlichen Gitterkonstanten ausgehen. Die entsprechenden Gitterkonstanten wurden unter getrennter Verwendung der jeweils höheren oder niedrigeren d-Werte (Tabelle 8.3.2-1) neu kalkuliert. Diese Berechnung wurde auf der Basis der Literaturkonstanten (115) mit dem Rechenprogramm "Pulver" durchgeführt. Die kristallographischen Achsen der beiden γ -Natriumaluminatphasen sind in Tabelle 8.3.2-2 zusammengestellt.

Tab. 8.3.2-2 Gitterkonstanten der tetragonalen γ -Natriumaluminatphasen (Lit.(115): $a=b = 532.5$ pm, $c = 705.8$ pm) in Relation zur Temperzeit bei 1000°C ; Mischungsverhältnis $\text{NaAlO}_2 : \text{TiO}_2$ wie 9 : 1

Temperzeit (h) bei 1000°C	γ - NaAlO_2 (I)		γ - NaAlO_2 (II)	
	a=b (pm)	c (pm)	a=b (pm)	c (pm)
2	532.1	707.6	533.3	710.6
4	532.0	707.8	533.4	710.5
16	-	-	533.4	710.5

Aus einem Vergleich der Intensitäten (Tabelle 8.3.2-1) der aufgesplitteten Röntgenreflexe ergibt sich, daß der Hauptteil des Reaktionsproduktes aus der γ -Natriumaluminatphase besteht, die die größeren kristallographischen Achsen und die stärkere Abweichung von den Literaturwerten aufweist.

Das bei 1000°C nur zwei statt vier Stunden geprüfte Gemisch

enthält dagegen, aus einem qualitativen Vergleich der Röntgenintensitäten folgend, noch einen größeren Anteil von γ -NaAlO₂ (I) mit den kürzeren Achsen. Nach einer Reaktionszeit von sechzehn Stunden ist γ -NaAlO₂ (I) röntgenographisch nicht mehr erfaßbar, und man findet nur noch γ -NaAlO₂ (II) mit den geringfügig gestreckten Achsen. Im Verlauf der gesamten Reaktion bleiben die kristallographischen Achsen der γ -NaAlO₂-Phasen praktisch unverändert.

Eine Linienverbreiterung der Röntgenreflexe von γ -NaAlO₂ wird bei abnehmenden d-Werten in den drei anderen Gemischen mit reduziertem Titanzusatz nach sechzehnständiger Temperung nur bei einem molaren Mischungsverhältnis NaAlO₂ : TiO₂ wie 9.8 : 0.2 schwach und 9.7 : 0.3 deutlich beobachtet. Auf der Grundlage der vorliegenden Röntgenaufnahmen konnte nicht entschieden werden, ob die Verbreiterung der Röntgenlinien auf die Existenz zweier Phasen mit γ -NaAlO₂-Struktur und nahezu gleichen kristallographischen Achsen oder einer Phase mit stark gestörtem Kristallgitter zurückzuführen ist.

Die Gitterkonstanten der Hochtemperaturphase γ -NaAlO₂, die sich durch die Dotierung von β -NaAlO₂ mit 1.00 bis 3.00 mol% TiO₂ gebildet hatte, wurden mit dem Programm "Pulver" berechnet und sind in Tabelle 8.3.2-3 zusammengestellt.

Tab. 8.3.2-3 Gitterkonstanten der tetragonalen Hochtemperaturphase γ -NaAlO₂ (Lit. (115): a=b = 532.5 pm, c = 705.8 pm) in Relation zum Titandioxidzusatz nach einer Temperzeit von 16 h bei 1000°C

Molverhältnis NaAlO ₂ : TiO ₂	Achsen von γ -NaAlO ₂	
	a=b (pm)	c (pm)
9.90 : 0.10	531.7	707.2
9.80 : 0.20	531.8	707.3
9.70 : 0.30	531.9	707.6

Mit steigendem Zusatz von TiO_2 zu NaAlO_2 findet man eine geringfügig zunehmende Streckung der Achsen von $\gamma\text{-NaAlO}_2$, wobei die Dehnung der c-Achse etwas stärker ist.

8.4. Diskussion der Ergebnisse

Es wurde Natriumaluminat mit 1.00 bis 10.00 mol% Titandioxid bei 1000°C umgesetzt. Dadurch wurde die bei Unterschreiten von 440°C üblicherweise spontan erfolgende Phasenumwandlung der bei 1000°C existenten Hochtemperaturphase $\gamma\text{-NaAlO}_2$ in die bei Raumtemperatur stabile Modifikation $\beta\text{-NaAlO}_2$ dauerhaft blockiert. Titandioxid war als Phase in den Reaktionsprodukten röntgenographisch nicht mehr erfaßbar. Bei einem Zusatz von 10 mol% Titandioxid trat lediglich intermediär ein Natriumtitanat der Stöchiometrie $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ auf.

Die Titanionen besetzen im γ -Natriumaluminatgitter mit hoher Wahrscheinlichkeit überwiegend die Aluminiumplätze. Der Radius der vierwertigen Titanionen ist mit 68 pm deutlich größer als der Radius der Aluminiumionen mit 50 pm, und so spricht die beobachtbare Vergrößerung der Gitterkonstanten parallel zum Anstieg des Titandioxidzusatzes von 1 mol% auf 3 mol% TiO_2 für diese Hypothese.

Die Natriumgitterplätze sind in $\gamma\text{-NaAlO}_2$ für Ti^{4+} -Ionen energetisch ungünstig. In der γ -Natriumaluminatstruktur findet man einen Verknüpfungsmodus der MO_4 -Tetraeder, der zum Teil auch eine Kantenverknüpfung der Polyeder einschließt. Hierbei sind die Abstände der über eine Polyederkante verknüpften Zentralatome zueinander kleiner. Befindet sich nun ein vierfach geladenes Titanion auf dem Gitterplatz eines einfach positiv geladenen Natriumions, müssen starke elektrostatische Abstossungskräfte zwischen diesem Titanion und den benachbarten Aluminiumionen auftreten, sofern die entsprechenden MO_4 -Tetraeder über Kanten verknüpft sind.

Stöchiometrisch betrachtet ist in Natriumaluminat das Verhältnis Kationen zu Anionen 1 : 1 und in Titandioxid 1 : 2. Geht man von einem vollständigen Einbau des Titandioxids in

das Natriumaluminatgitter aus, müssen im Kationenteilgitter Leerstellen auftreten. Befinden sich derartige Leerstellen, die im wesentlichen Natriumgitterplätze betreffen sollten, in direkter Nachbarschaft zu eingebauten Titanionen, können auf der Kantenverknüpfung der Polyeder beruhende elektrostatische Abstossungsprobleme reduziert werden. Dadurch kann insgesamt das Gitter von γ -Natriumaluminat stabilisiert werden.

Bei der Umsetzung von NaAlO_2 mit 10 mol% TiO_2 findet man nach einer Reaktionsdauer von zwei Stunden neben $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ zwei Phasen in nahezu gleichen Anteilen mit der Struktur von γ - NaAlO_2 und geringfügig verschiedenen kristallographischen Achsen (Tabelle 8.3.2-2). Nach einer Reaktionszeit von vier Stunden wird von der γ -Phase mit den kleineren, in etwa den Literaturwerten entsprechenden, Gitterkonstanten merklich weniger gefunden. Nach sechzehn Stunden wird im Produkt nur noch die γ -Phase mit den gedehnten Achsen beobachtet. Bei einem Vergleich der sich jeweils entsprechenden Gitterkonstanten fällt auf, daß die Werte für beide Phasen im geprüften Reaktionszeitraum konstant bleiben, das heißt mit zunehmendem Einbau von Titandioxid in das γ - NaAlO_2 -Gitter tritt in diesem Fall keine fließende Änderung der Achsen auf.

Im Reaktionsablauf wird vermutlich ein Teil des Titandioxids relativ rasch in das Natriumaluminat eingebaut, wobei die γ - NaAlO_2 -Phase mit den unveränderten Gitterkonstanten gebildet wird. Gleichzeitig wird aus dem Natriumaluminat Natriumoxid freigesetzt, das spontan mit weiterem Titandioxid zu dem Natriumtitanat $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ abreagiert. In einer wesentlich langsamer ablaufenden Reaktion setzt sich das Natriumtitanat mit dem titanarmen γ - NaAlO_2 unter Bildung der titanreichen γ -Phase mit den vergrößerten Gitterkonstanten um.

Der Mechanismus der Phasenumwandlung γ -Phase $\rightarrow$ β -Phase wurde von West (123) anschaulich als Durchtritt von Metallionen durch die Basisfläche der MO_4 -Tetraeder diskutiert. Dabei wird die Bindung vom Metall zu dem darunterliegenden Sauer-

stoff der Schicht B gelöst, falls die Anionenschicht A die Basisfläche darstellt. Nach dem Durchschwingen des Metalls durch die Sauerstoffschicht A wird die Bindung des Metalls zu dem Sauerstoff in der darüber befindlichen Schicht B neu gebildet. Dieser von West vorgeschlagene einfache Mechanismus ist nicht in der Lage, die gesamte Problematik aufzuklären. Zum Beispiel ermöglicht er keine Aussage dazu, warum in dem isotypen Lithiumaluminatsystem die Umwandlung von $\beta\text{-LiAlO}_2$ in die Hochtemperaturphase $\gamma\text{-LiAlO}_2$ irreversibel ist (114).

Da die Umwandlung von γ -Natriumaluminat in β -Natriumaluminat mechanistisch noch nicht ausreichend aufgeklärt ist, bleibt der Angriffspunkt des zugesetzten Titandioxids bei Hemmung der Phasenumwandlung unbekannt.

Abschließend ist anzumerken, daß die Inspektion der Röntgenaufnahmen von bei 1000°C geglühten Synthesegemischen aus $\beta\text{-NaAlO}_2$, MgO und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ergab, daß auch hier bei Raumtemperatur die Hochtemperaturphase $\gamma\text{-NaAlO}_2$ als einzige Natriumaluminatphase röntgenographisch erfaßbar ist. Dies bedeutet, daß zweiwertige Magnesiumionen ebenso wie vierwertige Titanionen die Umwandlung der γ -Phase in die bei Raumtemperatur normalerweise stabile Modifikation $\beta\text{-NaAlO}_2$ zu hemmen vermögen.

9. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß von Dotierungen mit Titandioxid, Niobpentoxid und Yttriumoxid auf verschiedene Eigenschaften von Natrium-beta-Aluminiumoxid untersucht.

Bei Dotierung mit Titandioxid wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeit der beta-Aluminiumoxiddbildung aus den Edukten NaAlO_2 , MgO und/oder Li_2O und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei einer Temperatur von 1000°C zum Teil beträchtlich erhöht ist. Diese Reaktionsbeschleunigung läßt sich von Zusätzen in Höhe von 0.75 Gew.% Titandioxid an beobachten. Wird die zugesetzte Titandioxidmenge dann weiter gesteigert, so verkürzt sich die benötigte Reaktionszeit. Dieser Zusammenhang ist bis zu einem gewissen Grad mit einer homogen katalysierten Reaktion vergleichbar, obwohl das zugefügte Titandioxid nicht wie ein klassischer Katalysator zurückgebildet, sondern in das Kristallgitter des beta-Aluminiumoxids eingebaut wird.

Um in Synthesegemischen mit gleichen Titandioxidkonzentrationen die maximal mögliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen, müssen in den Ansätzen als natriumoxidliefernde Komponente NaAlO_2 , die zur Stabilisierung der β'' -Phase eingesetzten Oxide des Magnesiums oder Lithiums sowie nicht gebundenes Titandioxid verfügbar sein.

Die Erhöhung der Bildungsgeschwindigkeit ist nach den hier gewonnenen Erkenntnissen zumindest zum Teil auf eine verbesserte Verfügbarkeit des für die beta-Aluminiumoxiddbildung benötigten Natriumoxids zurückzuführen. So wird die natriumoxidliefernde Ausgangskomponente NaAlO_2 in Gegenwart von Titandioxid rascher abgebaut. Der chemische Angriff von Titandioxid auf NaAlO_2 konnte in mehreren Experimenten nachgewiesen werden. Bei Zusatz geringer Titandioxidmengen wird die Umwandlung der Hochtemperaturphase $\gamma\text{-NaAlO}_2$ in die bei Raumtemperatur stabile Modifikation $\beta\text{-NaAlO}_2$ blockiert. Bei größeren Titanzusätzen bildet sich intermediär das Na-

triumtitanat $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Die quantitative Mengenanalyse der Synthesegemische wurde röntgenographisch mit der Zählrohr-Diffraktometrie durchgeführt. Hierbei wurde ein zum Teil sehr großer röntgenamorpher Gemischanteil beobachtet. Dadurch war die Aufstellung kinetischer Gleichungen und die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten sehr problematisch, da sie sich schließlich nur nach den tatsächlich erfaßbaren Anteilen richten konnte. In den fünf untersuchten Synthesemischungen wurden die in Tabelle 9-1 zusammengestellten Geschwindigkeitsbeziehungen gefunden.

Tab. 9-1 Geschwindigkeitsbeziehungen in beta-Aluminiumoxid-Synthesegemischen in Abhängigkeit vom Titandioxidgehalt und dem zur Stabilisierung der β'' -Phase eingesetzten Oxid

TiO_2 -Zusatz (Gew.%)	Stabilisierung	Geschwindigkeitsbeziehung
0.00	MgO	$m_{\beta} = k \cdot t$
0.75	MgO	$m_{\beta} = \exp.k_1 \cdot e^{k_2 \cdot t}$
1.00	MgO	$m_{\beta} = \exp.k_1 \cdot e^{k_2 \cdot t}$
2.50	MgO	$m_{\beta} = k \cdot t$
2.50	Li_2O	$m_{\beta} = 1 - e^{-kt}$

Die Ursachen für die unterschiedliche Kinetik konnten nicht aufgeklärt werden, da nur die Ergebnisse aus der Röntgenuntersuchung zur Verfügung standen.

Eine Zumischung von Titandioxid bewirkte ein rascheres Sintern von beta-Aluminiumoxid. Dies machte sich besonders stark bei den relativ schwer zu verdichtenden β -Aluminiumoxidphasen und den mit Magnesiumoxid versetzten beta-Aluminiumoxidphasen bemerkbar.

Die Ursache hierfür ist eine Destabilisierung von Natriumionen in den Leitungsebenen von β'' -Aluminiumoxid, die durch den Einbau vierwertiger Titanionen in den Spinellblock bedingt wird. Dadurch kann sich β'' -Aluminiumoxid trotz einer Stabilisierung durch ein- oder zweiwertige Ionen in seinem chemischen Verhalten der binären β -Phase angleichen und bei Temperaturen oberhalb von 1500°C in δ - NaAlO_2 und β -Aluminiumoxid disproportionieren.

Die Verdichtung von beta-Aluminiumoxid wird durch zeitlich und örtlich begrenzte Schmelzflüsse relativ niedrig schmelzender Eutektika gefördert. In diesem Zusammenhang sind das Eutektikum δ - NaAlO_2 - β -Aluminiumoxid mit dem Schmelzpunkt 1585°C und zwei Eutektika in dem ternären System NaAlO_2 - LiAlO_2 - β'' -Aluminiumoxid mit den Schmelzpunkten 1320°C und 1370°C von Bedeutung. Durch einen lokal auftretenden Zerfall von titandotiertem β'' -Aluminiumoxid in δ - NaAlO_2 und β -Aluminiumoxid oder in Gegenwart von Li_2O in δ - NaAlO_2 , LiAlO_2 und β -Aluminiumoxid können auf engem Raum eutektische Mischungen gebildet werden. Diese können bei Temperaturen oberhalb ihres Schmelzpunktes als flüssige Phase die Sinterung von beta-Aluminiumoxid unterstützen.

Hohe Spitzentemperaturen und längere Temperzeiten bei Temperaturen oberhalb von 1500°C bewirkten sehr oft, daß die Dichte der gesinterten beta-Aluminiumoxidkeramik mit Titandioxidzusätzen von 1.00 Gew.% oder mehr niedriger als die der titanfreien Vergleichsproben lag. Dieses Phänomen wurde bei Verwendung von Li_2O zur Stabilisierung der β'' -Phase verstärkt beobachtet und trat bei der Sinterung von β -Aluminiumoxid nicht auf. Als Grund für den Abfall der Dichte wurde die Bildung von Schrumpfungsrissen in der Keramik ermittelt. Diese Rißbildung wird wahrscheinlich durch lokal und in der Intensität unterschiedlich verteilte, titaninduzierte Mikroschmelzflüsse gefördert, die mit einer inhomogenen Schrumpfung gekoppelt sind. Diese Abnahme der Dichte konnte durch eine modifizierte Zumischung von Titandioxid in Hinblick auf eine verbesserte Verteilung im Synthesegemisch vermindert werden.

Bei einem Zusatz von Titandioxid wurde das während des Sinterens von beta-Aluminiumoxid häufig auftretende, übermäßig starke Kornwachstum nicht beobachtet.

Vergleichende Röntgenuntersuchungen zur Phasenzusammensetzung in gesinterter beta-Aluminiumoxidkeramik zeigten eine Zunahme der natriumärmeren β -Aluminiumoxidphase bei höheren Titankonzentrationen in den Proben. Dieser Zuwachs des β -Aluminiumoxidanteils wird durch hohe Sintertemperaturen und lange Sinterzeiten begünstigt.

Der spezifische Probenwiderstand und die Aktivierungsenergie der Ionenleitung wurden durch die chemische Zusammensetzung des beta-Aluminiumoxid-Grundkörpers, den Titandioxidgehalt und das zur Sinterung verwendete Temperaturprogramm beeinflusst. Die Höhe des Widerstandes von titanhaltigen Präparaten wird dabei von der nach Beendigung des Sinterprozesses noch vorhandenen Restkonzentration an interkristallinem NaAlO_2 bestimmt, das intermediär aus titandotiertem β -Aluminiumoxid freigesetzt wurde. Dieses NaAlO_2 wirkt wegen seines hohen spezifischen Widerstandes als Isolator und hemmt die Wanderung der Natriumionen zwischen den beta-Aluminiumoxidkristalliten. Dadurch wird der Korngrenz Widerstand und damit verbunden auch der Gesamtwiderstand der Proben angehoben.

Die im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersuchte Dotierung von beta-Aluminiumoxid mit Niobpentoxid und Yttriumoxid ergab, daß beide Oxide nicht oder nur in äußerst geringem Ausmaß in den Spinellblock von beta-Aluminiumoxid eingebaut werden, obwohl das Nb^{5+} - und das Y^{3+} -Ion wie das Ti^{4+} -Ion die für eine Substitution im Spinellblock geltende Bedingung erfüllen, daß der Ionenradius kleiner als 97 pm sein muß. Von Yttrium und Niob sind allerdings im Gegensatz zum Titan keine Verbindungen bekannt, die im Spinelltyp kristallisieren. Die beiden Oxide reagierten während der Reaktion zu den Nebenprodukten Natriumnioobat NaNbO_3 und Yttriumaluminat $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ab.

Zugesetztes Niobpentoxid oder Yttriumoxid haben jeweils für sich die Eigenschaft, ein übermäßig starkes Kristallwachstum von beta-Aluminiumoxid im Verlauf des Sinterprozesses zu fördern. Es wurde stets ein für die mechanische Stabilität der Keramik äußerst ungünstiges Gefüge beobachtet, wobei rekristallisierte Kristallite mit einer Länge bis zu $300\text{ }\mu\text{m}$ in eine feinkristalline Matrix mit Korngrößen von $2\text{ }\mu\text{m}$ bis $4\text{ }\mu\text{m}$ eingebettet waren. Die Stimulation des Kornwachstums erfolgte unabhängig davon, ob Yttriumoxid oder das aus Yttriumoxid letztendlich gebildete Yttriumaluminat zugesetzt wurde.

In der Keramik wurde im Vergleich zu einer yttriumfreien Probe keine Veränderung im Verhältnis der Anteile von β - und β'' -Aluminiumoxid bei Yttriumoxidzusatz festgestellt. Bei Dotierung mit Niobpentoxid konnte eine Zunahme von natriumoxidärmeren β -Aluminiumoxid nachgewiesen werden. Dieser Befund kann auf die Bildung von Natriumniobdat zurückgeführt werden. Durch diese Reaktion wird Natriumoxid gebunden, das sonst für den Aufbau von beta-Aluminiumoxid zur Verfügung steht.

Die Dichte der gesinterten Proben konnte durch eine Zugabe von Niobpentoxid und Yttriumoxid nicht erhöht werden. Die Dichte der dotierten Proben war meist geringfügig niedriger als die der Vergleichsprobe. Die Ursache dafür ist ein Auftreten relativ großer Poren, das offensichtlich im Zusammenhang mit dem kräftigen Kornwachstum steht.

Beobachtbare Veränderungen des spezifischen Widerstandes von niob- oder yttriumdotierter beta-Aluminiumoxidkeramik können im wesentlichen auf zwei Faktoren zurückgeführt werden. Einmal kann der Widerstand durch die Reduzierung des Korngrenz Widerstandes abgesenkt werden. Dieser Effekt beruht, geometrisch betrachtet, auf einer Verringerung der Korngrenzen durch die übermäßig gewachsenen Kristallite im Gefüge. Dieses Phänomen spielt bei der Niobdotierung eine entscheidende Rolle. Andererseits ist die Erhöhung des Korn-

grenzwiderstandes durch eine intergranulare Abscheidung ionisch schlecht leitender Fremdphasen zu diskutieren. Dadurch kann an den Korngrenzen die Wanderung der Natriumionen zwischen den beta-Aluminiumoxidkristalliten blockiert werden. Ein derartiger Effekt bestimmt maßgeblich den Widerstand yttriumdotierter Keramik, da elektronenmikroskopisch die Bedeckung der Oberfläche von beta-Aluminiumoxidkristalliten mit einer Fremdphase nachgewiesen werden konnte. Ein vergleichbarer Fall wurde von de Jonghe (124) beschrieben. Der Autor beobachtete die intergranulare Bildung von $\text{CaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ bei einer Dotierung von beta-Aluminiumoxid mit Calciumoxid.

Zum Abschluß wurde der Einfluß einer gemeinsamen Dotierung mit Titandioxid und Yttriumoxid auf verschiedene Eigenschaften von beta-Aluminiumoxid geprüft. Der Einbau von Titanionen in den Spinellblock war im Vergleich zur möglichen Bildung von Yttriumpyrotitanat favorisiert. Yttriumoxid wurde wie üblich zu Yttriumaluminat $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ umgesetzt. Das bei Yttriumoxidzusatz auftretende, extensive Kornwachstum trat auch bei gleichzeitiger Gegenwart von Titandioxid auf. Ein Anstieg des spezifischen Widerstandes wurde nicht gefunden. Die β -Aluminiumoxidphase war, wie bei Zusatz von Titandioxid üblich ist, begünstigt. Dies zeigte sich durch das Anwachsen des Anteils von β -Aluminiumoxid. Die Dichte der Keramik wurde durch die bei Titandioxiddotierung typischerweise vorkommenden Mikrorisse beeinträchtigt.

Die Untersuchung möglicher Reaktionen zwischen Natriumaluminat und Titandioxid ergab, daß bei geringem Titandioxidzusatz die Umwandlung der Hochtemperaturphase $\gamma\text{-NaAlO}_2$ in die bei Raumtemperatur beständige Modifikation $\beta\text{-NaAlO}_2$ dauerhaft gehemmt wird. Das nun auch bei Raumtemperatur existente $\gamma\text{-NaAlO}_2$ konnte röntgenographisch charakterisiert werden.

10. Literaturverzeichnis

1. G.Holzäpfel, H.Richert; Naturwissenschaften 64, 53 (1977)
2. G.A.Rankin, H.E.Merwin; J.Am.Chem.Soc. 38, 568 (1916)
3. C.W.Stillwell; J.Phys.Chem. 30, 1441 (1926)
4. W.L.Bragg, C.Gottfried, J.West; Z.Krist. 77, 255 (1931)
5. C.A.Beevers, M.A.S.Ross; Z.Krist. 97, 59 (1937)
6. J.Felsche; Naturwissenschaften 54, 612 (1967)
7. Y-F.Y.Yao, J.T.Kummer; J.Inorg.Nucl.Chem. 29, 2453 (1967)
8. J.Gallup; J.Am.Ceram.Soc. 18, 144 (1935)
9. S.Kato, T.Yamauchi; J.Japan Ceram. Assoc. 51, 465 (1943)
10. J.T.Kummer; Progr. Solid State Chem. 7, 141 (1972)
11. G.C.Farrington, J.L.Briant; Science 204, 1371 (1979)
12. C.Peters, M.Bettman, J.Moore, M.Glick; Acta Cryst. 827, 1826 (1971)
13. N.Weber, A.Venero; paper 1-J1-70, 72nd Annual meeting of Am. Ceram. Soc., May 1970
14. J.Théry, D.Briancon; Compt.Rend. 254, 2782 (1962)
15. J.Théry, D.Briancon; Rev. Hautes Temp. Refractaires 1, 221 (1964)
16. G.Yamaguchi, K.Suzuki; Bull.Chem.Soc.Japan 41, 93 (1968)
17. M.Rolin, P.H.Thanh; Rev. Hautes Temp. Refractaires 2, 175 (1965)
18. R.C.De Vries, W.L.Roth; J.Am.Ceram.Soc. 52, 364 (1969)

19. Y.Le Cars, J.Théry, R.Collongues; Rev. Int. Hautes Tempér et Réfract. 9, 153 (1972)
20. Y.Le Cars, J.Théry, R.Collongues; Compt.Rendu 274, Serie C-4 (3.Jan.1972)
21. J.Liebertz; Ber.Deut.Keram.Ges. 49, 288 (1972)
22. G.Yamaguchi; J.Japan Electrochem.Soc. 11, 260 (1943)
23. C.N.Poullieff, R.Kvachkov, J.M.Balkanov; Mat.Res.Bull. 13, 323 (1978)
24. I.Yasui, R.H.Doremus; J.Am.Ceram.Soc. 60, 296 (1977)
25. P.E.D.Morgan; Mat.Res.Bull. 11, 233 (1976)
26. J.P.Boilot, A.Kahn, J.Théry, R.Collongues; J.Chimie Physique 74, 844 (1977)
27. J.P.Boilot, J.Théry, R.Collongues; Mat.Res.Bull. 8, 1143 (1973)
28. L.M.Foster, J.E.Scardefield; J.Electrochem.Soc. 124, 434 (1977)
29. A.Imai, M.Harata; Jap.J.Appl.Phys. 11, 180 (1972)
30. A.F.Wells; "Structural Inorganic Chemistry", 4th ed., Clarendon Press, Oxford (1975)
31. M.Bettman, C.R.Peters; J.Phys.Chem. 73, 1774 (1969)
32. M.Bettman, L.L.Terner; Inorg.Chem. 10, 1442 (1971)
33. J.H.Kennedy; "Solid Electrolytes", ed. by S.Geller, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1977)
34. G.C.Farrington, J.L.Briant; Mat.Res.Bull. 13, 763 (1978)
35. A.R.West; Mat.Res.Bull. 14, 441 (1979)
36. A.Hooper; J.Phys.(D)Appl.Phys. 10, 1487 (1977)
37. W.Fischer; Metall 33, 38 (1979)
38. W.Fischer, W.Haar; Physik in unserer Zeit 9, 184 (1978)
39. W.Fischer, W.Haar, G.Hartmann, H.Meinhold, G.Weddingen; J.Power Sources 3, 299 (1978)

40. J.L.Sudworth, A.R.Tilley; "The Sulfur Electrode",
ed. by R.P.Tischer, Academic Press, New York (1983)
41. B.C.Tofield, R.M.Dell, J.Jensen; Nature 276, 217
(1978)
42. I.W.Jones; Electrochimica Acta 22, 681 (1977)
43. W.Fischer; Solid State Ionics 3/4, 413 (1981)
44. S.A.Weiner; "Solid State Chemistry of Energy Conversion
and Storage", ed. by J.B.Goodenough and M.S.Wittingham,
A.C.S. Advances in Chemistry Series No. 163 (1977)
45. R.D.Armstrong, T.Dickenson, J.Turner; Electrochimica
Acta 19, 187 (1974)
46. G.J.Tennenhouse, R.C.Ku, R.H.Richman, T.J.Whalen;
Ceramic Bull. 54, 523 (1975)
47. Y.Lazennec, C.Lasne, P.Margotin, J.Fally; J.Electrochem.
Soc. 122, 734 (1975)
48. R.H.Richman, G.J.Tennenhouse; J.Am.Ceram.Soc. 58, 63
(1975)
49. C.A.Worell, B.A.W.Redfern; J.Mat.Sci. 13, 1515 (1978)
50. R.H.Radzilowski, J.T.Kummer; Inorg.Chem. 8, 2531 (1969)
51. M.S.Wittingham, R.W.Helliwell, R.A.Huggins; U.S. Gov.
Res. and Dev. Rept. 16 No. AD 693,228,158 (1969)
52. G.Collin, J.P.Boilot, A.Kahn, J.Théry, R.Comes;
J.Solid State Chem. 21, 283 (1977)
53. W.L.Roth; J.Solid State Chem. 4, 60 (1972)
54. J.P.Boilot, J.Théry, R.Collongues, R.Comes, A.Guinier;
Acta Crystallogr. A32, 250 (1976)
55. M.W.Breiter, G.C.Farrington, W.L.Roth, J.L.Duffy;
Mat.Res.Bull. 12, 895 (1977)
56. W.L.Roth, M.W.Breiter, G.C.Farrington; J.Solid State
Chem. 24, 321 (1978)
57. G.C.Farrington, J.L.Briant, M.W.Breiter, W.L.Roth;
J.Solid State Chem. 24, 311 (1978)

58. G.C.Farrington, B.Dunn; Solid State Ionics 7, 267 (1982)
59. B.Dunn, G.C.Farrington; Mat.Res.Bull. 15, 1773 (1980)
60. G.J.Dudley, C.H.Brian; J.Solid State Chem. 21, 1 (1977)
61. J.H.Kennedy, S.M.Stuber; Solid State Ionics 5, 171 (1981)
62. H.C.Brinkhoff; J.Phys.Chem.Solids 35, 1225 (1974)
63. J.P.Boilot, J.Théry, R.Collongues; Mat.Res.Bull. 8, 1143 (1973)
64. V.Adelskold; Ark.Kem.Mineralog,Geol.Ser. A12, No.29 (1938)
65. L.M.Foster, H.C.Stumpf; J.Am.Chem.Soc. 73, 1591 (1951)
66. J.P.Boilot, A.Kahn, J.Théry, R.Collongues; J.Chim.Phys.Phys.-Chim.Biol. 74, 844 (1977)
67. E.S.Lugovskaya, Y.N.Pavilikov, V.A.Artemov, N.L.Korobanova; Inorg.Mat. 12, 1520 (1976)
68. J.P.Boilot, A.Kahn, J.Théry, R.Collongues, J.Antoine, D.Vivien, C.Chevrette, D.Gourier; Electrochimica Acta 22, 741 (1977)
69. J.P.Boilot, J.Théry; Mat.Res.Bull. 11, 407 (1976)
70. G.J.May; J.Mat.Sci. 13, 261 (1978)
71. A.Imai, M.Harata; Jap.J.Appl.Phys. 11, 180 (1972)
72. W.Jakubowski, S.Biela; Solid State Ionics 14, 41 (1984)
73. M.Wasiucionek, J.Garbarczyk, W.Jakubowski; Solid State Ionics 7, 283 (1982)
74. J.H.Kennedy, J.R.Akridge; J.Am.Ceram.Soc. 58, 279 (1976)
75. G.E.Youngblood, A.V.Virkar, W.R.Cannon, R.S.Gordon; Am.Ceram.Soc.Bull. 56, 206, 212 (1977)
76. L.Feure; Soc. 1959, 2670, 2672
77. R.W.Powers, S.P.Mittoff; J.electrochem.Soc. 122, 226 (1975)

78. R.D.Armstrong, D.P.Sellick; J.Appl.Electrochem. 9, 623 (1979)
79. J.H.Kennedy, J.R.Akridge, M.Kleitz; Electrochimica Acta 24, 781 (1979)
80. R.D.Armstrong, T.Dickinson, P.M.Willis; J.Electroanalyt. Chem. 53, 389 (1974)
81. G.J.May; J.Mat.Sci. 14, 1502 (1979)
82. S.R.Tan, G.J.May; Science of Ceramics 9 (Netherlands Nov. 1977)
83. W.G.Budgen, D.H.Duncan; Science of Ceramics 9 (Netherlands Nov. 1977)
84. L.E.Alexander, H.P.Klug; Anal.Chem. 20, 886 (1948)
85. J.W.Ballard, H.I.Oshry, H.H.Schenk; J.Opt.Soc.Am. 33, 667 (1943)
86. H.Krischner; "Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse", Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden (1980)
87. K.Hartl; Solid State Ionics 5, 283 (1981)
88. J.H.Kennedy, A.F.Sammels; J.Electrochem.Soc. 119, 1609 (1972)
89. I.W.Jones; Electrochimica Acta 22, 681 (1977)
90. G.J.May, A.Hooper; J.Mat.Sci. 13, 1480 (1978)
91. W.I.Archer, R.D.Armstrong, D.P.Sellick, W.G.Budgen, J.H.Duncan; J.Mat.Sci. 15, 2066 (1980)
92. R.W.Powers, S.P.Mittoff, R.N.King, J.C.Bielawski; Solid State Ionics 5, 287 (1981)
93. R.W.Powers; J.Electrochem.Soc. 122, 490 (1975)
94. J.Fally, C.Lasne, Y.Lazennec, Y.Le Cars, P.Margotin; J.Electrochem.Soc. 120, 1296 (1973)
95. R.Kvachkov, A.Yanakei, C.N.Poullieff, P.D.Yankalov, S.Rashkov, E.Budevski; Solid State Ionics 7, 151 (1982)
96. N.Weber, A.F.Venero; 72nd Annual Meeting of the Am. Ceram.Soc., May 1970, Philadelphia, paper 5-JI-70

97. "Research on Electrodes and Electrolyte for the Ford Sodium-Sulfur-Battery", annual report (June 30, 1974 to June 29, 1975) contract NSF(RANN)-C-805, July 1975
98. "Research on Electrodes and Electrolyt for the Ford Sodium-Sulfur-Battery", semiannual report (June 29, 1975 to December 31, 1975) contract NSF(RANN)-C-805, February 1976
99. P.J.Jorgenson; J.Am.Ceram.Soc. 48, 207 (1965)
100. D.R.Swift, R.J.Street, W.G.Bugden, J.H.Duncan; British Ceramic Annual Convention (April 1978)
101. T.J.Whalen, G.J.Tennenhouse, C.Meyer; J.Am.Ceram.Soc. 57, 497 (1974)
102. A.V.Virkar, G.J.Tennenhouse, R.S.Gordon; J.Am.Ceram. Soc. 57, 508 (1974)
103. G.J.May; J.Power Sources 3, 1 (1978)
104. H.Sato, Y.Hirotsu; Mat.Res.Bull. 11, 1307 (1976)
105. D.J.M.Bevan, B.Hudson, P.T.Moseley; Mat.Res.Bull. 9, 1073 (1974)
106. W.G.Bugden, J.H.Duncan; Second International Meeting on Solid Electrolytes, Paper 4.4, St.Andrews, Scotland, September 1978
107. T.Kavakami, K.Inoue, Y.Yoneda, H.Ohshima (Nichicon Capacitor Ltd.); Japan. Kokai 7588,103 (Cl.CO48), 15.Jul.1975, Appl.7231,426, 29.Mar. 1972
108. T.Kavakami, K.Inoue, Y.Yoneda, H.Ohshima (Nichicon Capacitor Ltd.); Japan. Kokai 7588,104 (Cl.CO48), 15.Jul.1975, Appl. 7231,427, 29.Mar. 1972
109. T.Kavakami, K.Inoue, Y.Yoneda, H.Ohshima (Nichicon Capacitor Ltd.); Japan. Kokai 7588,102 (Cl.CO48), 15.Jul.1975, Appl.7231,425, 29.Mar. 1972
110. S.N.Neumeecheva, R.Ya.Popilskii, L.P.Sakharov, L.P.Sagieva; Tr.-Mosk.Khim.-Tekhnol.Inst. im D.I.Mendeleeva 1978, 100, 30

111. F.F.Lange, B.I.Davis, D.O.Raleigh; J.Am.Ceram.Soc. 66, C-50 (1983)
112. R.Wyckoff; "Crystal Structures, Vol.2", Wiley&Sons, New York (1964)
113. A.F.Reid, A.E.Ringwood; Inorg.Chem. 7, 443 (1968)
114. K.Dörhöfer; "Untersuchungen zum Phasenbestand der Systeme $\text{NaAlO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{LiAlO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", Dissertation, Konstanz (1980)
115. J.Théry, D.Briancon; Rev. Hautes Temp. Refract. 1, 221 (1964)
116. J.Théry, D.Briancon, R.Collongues; Compt.Rend. 253, 1475 (1961)
117. M.Marezio, J.P.Remeika; J.Chem.Phys. 44, 3143 (1966)
118. M.Marezio, J.P.Remeika; J.Phys.Chem.Solids 26, 1277 (1965)
119. M.Marezio; Acta Cryst. 18, 481 (1965)
120. F.Bertaut, A.Delapalme, G.Bassi; Compt.Rend. 257, 421 (1963)
121. M.Marezio; Acta Cryst. 19, 496 (1965)
122. E.F.Bertaut, A.Delapalme, G.Bassi, A.Durif-Varambon, J.-C.Joubert; Bull.Soc.Fr.Minér.Cristallogr. 88, 103 (1965)
123. A.R.West; Nature 249, 245 (1974)
124. L.C.de Jonghe; J.Mat.Sci. 14, 33 (1979)
125. L.C.de Jonghe, M.Y.Hsieh; J.Am.Ceram.Soc. 61, 185 (1978)
126. L.C.de Jonghe; M.Y.Hsieh; Argonne Natl. Lab., (Rep.) ANL 1976, ANL-76-8, Proc. Symp. Workshop Adv. Battery Res. Des., B/13-B/24
127. R.A.Huggins; "Diffusion in Solids, Recent Developments", eds. A.S.Nowick, J.J.Burton, Academic Press, 445 (1975)
128. D.P.Almond, A.R.West; Solid State Ionics 9,10, 277 (1983)

L e b e n s l a u f

23.02.1954	geboren in Reichertshofen/Obb. Eltern: Gerhard Krahn, Industriekaufmann Hildegard Krahn, Hausfrau
09/60 - 07/64	Besuch der Volksschule Reichertshofen
09/64 - 06/74	Besuch des Christoph-Scheiner-Gymnasiums in Ingolstadt
06/74	Reifeprüfung
07/74 - 06/76	Wehrdienst in Manching und Neuburg/Donau
11/76	Aufnahme des Chemiestudiums an der Ludwig- Maximilians-Universität München
05/79	Diplomchemiker-Vorprüfung
07/81	Diplomchemiker-Hauptprüfung
09/81 - 05/82	Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. K. Hartl
06/82	Beginn der Doktorarbeit unter Betreuung von Prof. Dr. K. Hartl
06/82 - 05/86	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität München

